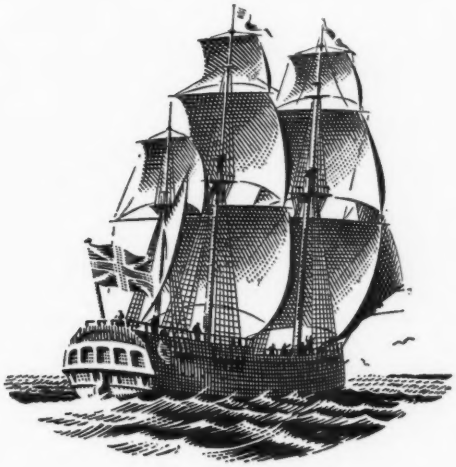
ENDEAVOUR

Revue trimestrielle, publiée en cinq langues et destinée à tenir registre du progrès des sciences au service du genre humain



VOLUME XX · 1961

LISTE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS

ABRAHAM, E. P. et NEWTON, G. G. F.: Les nouvelles pénicillines, la céphalosporine C et la pénicillinase. 92.

ARTICLE PARTICULIER
Les débuts de la manufacture du phosphore. 40.

ARTICLES DE TÊTE
Un Conseil scientifique international. 175.
Le financement de la recherche scientifique. 119.
Le fond des océans. 3.
Le jubilé de la *Max-Planck-Gesellschaft*. 59.

BARKER, G. C. et MILNER, G. W. C.: La polarographie. 26.
BONDI, H.: Les ondes gravitationnelles. 121.
BULLARD, Sir Edward: Le «Mohole». 188.
BUTLER, C. G.: L'efficacité d'une communauté d'abeilles. 5.

DJERASSI, Carl: La dispersion optique rotatoire. 138.

EYLES, V. A.: Sir James Hall, Bt. (1761–1832). 210.

FARTHING, T. W.: *Voir* MCQUILLAN, M. K. et FARTHING, T. W.
FOLKERS, K.: *Voir* WAGNER, A. F. et FOLKERS, K.

GLUECKAUF, E.: La séparation des isotopes par procédés chimiques reversibles. 42.
GOREAU, T.: Problèmes de croissance et de dépôt du calcium dans les coraux récifaux. 32.

HEYMANN, F. F.: Le positronium. 225.

KURSANOV, A. L.: Le transport des substances organiques chez les plantes. 19.

LEWIN, G.: Les vides ultra-poussés. 85.

MCQUILLAN, M. K. et FARTHING, T. W.: Le béryllium. 11.
MASSEY, Sir Harrie: La recherche spatiale. 68.
MILNER, G. W. C.: *Voir* BARKER, G. C. et MILNER, G. W. C.

NAIRN, R. C.: Marquage des protéines par fluorescence et méthode des anticorps fluorescents. 78.
NEWTON, G. G. F.: *Voir* ABRAHAM, E. P. et NEWTON, G. G. F.

O'CONNELL, D. J. K.: L'éclair vert et les phénomènes de même nature. 131.

PARTINGTON, J. R.: Le feu grégeois. 162.
PIRENNE, M. H.: Les quanta de lumière et la vision. 197.
PYE, J. D.: Localisation par écho chez les chauves-souris. 101.

RATTEE, I. D.: Colorants réactifs pour la cellulose. 154.

SIRLIN, J. L.: Le nucléole du noyau cellulaire. 146.
SJÖRS, H.: Formations observées à la surface des tourbières boréales. 217.
STONE, F. G. A.: Composés pauvres en électrons. 61.

WAGNER, A. F. et FOLKERS, K.: Chimie organique et biologique de l'acide mévalonique. 177.

REVUE DES LIVRES

ACHESON, R. M.: An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds. 113.
ANDRADE, E. N. DA C.: A Brief History of the Royal Society. 54.
ASHBY, W. Ross: Design for a Brain (2e édition revue). 52.
AUSTIN, C. K., publié par: Journal of Reproduction and Fertility, Vol. I, No. I, février 1960. 52.

BAKER, Jnr., R. M. L. et MAKEMSON, N. W.: An Introduction to Astrodynamics. 167.
BARKER, T. C.: Pilkington Brothers and the Glass Industry. 170.
BASS, A. M. et BRODA, H. P., publié par: Stabilization of Free Radicals at Low Temperatures. 113.
BERRY, A. J.: Henry Cavendish: His Life and Scientific Work. 54.
BIRD, R. B., STEWART, W. E. et LIGHTFOOT, E. N.: Transport Phenomena. 233.

CHAPMAN, V. J.: Salt Marshes and Salt Deserts of the World. 51.
CLARKE, N., publié par: A Physics Anthology. 51.
COATES, G. E.: Organo-Metallic Compounds (2e édition). 168.

DEAN, J. A.: Flame Photometry. 232.
DE BEER, Sir Gavin: The Sciences were never at War. 54.
DERRY, T. K. et WILLIAMS, Trevor I.: A Short History of Technology from Earliest Times to A.D. 1900. 54.
DJERASSI, C.: Optical Rotatory Dispersion. 169.
DRIVER, J. E., revue par: Bentley and Driver's Textbook of Pharmaceutical Chemistry (7e édition). 53.

EMELÉUS, H. J. et ANDERSON, J. S.: Modern Aspects of Inorganic Chemistry (3e édition). 51.

FALCONER, D. S.: Introduction to Quantitative Genetics. 114.
FIERZ, M. et WEISSKOPF, V. F., publié par: Theoretical Physics in the Twentieth Century. 232.
FINKBEINER II, Daniel T.: Introduction to Matrices and Linear Transformations. 167.

GILMOUR, D.: The Biochemistry of Insects. 234.
GRASSÉ, P.-P., publié par: Traité de zoologie. Vol. V, Partie 2: Bryozaires, Brachiopodes, Chétognathes, Pogonophores, Mollusques. 234.
GREENBERG, D. M., publié par: Metabolic Pathways, Vol. I (2e édition de Chemical Pathways of Metabolism). 233.

HAGERUP, O. et PETERSON, V.: Botanisk Atlas, Vol. II (traduction anglaise de CARTER, H. Gilbert). 234.
HARPER, J. L., publié par: The Biology of Weeds. 53.
HARRIS, H.: Human Biochemical Genetics. 53.
HARTLEY, Sir Harold, publié par: The Royal Society: its Origins and Founders. 54.

HILL, W. C. Osman: Primates, Comparative Anatomy and Taxonomy, Vol. IV, Cebidae, Partie A. 170.
HORSFALL, J. G. et DIMOND, A. E., publié par: Plant Pathology, Vol. II, The Pathogen. 53.

JONES, H.: The Theory of Brillouin Zones and Electronic Structure in Crystals. 112.

KAMLET, M. J., publié par: Organic Electronic Spectral Data, Vol. I (1946–52). 233.
KLINGSBERG, E., publié par: Pyridine and its Derivatives, Partie I, par BARNES, R. A., BRODY, F. et RUBY, P. R. 113.

LANDAU, L. D. et LIFSHITZ, E. M.: Electrodynamics of Continuous Media (traduit du russe par SYKES, J. B. et BELL, J. S.). 167.
LANDSBERG, P. T.: Monographs in Statistical Physics and Thermodynamics, Vol. II, Thermodynamics. 232.
LEWIS, J. J.: Introduction to Pharmacology. 53.

McGraw-Hill Encyclopaedia of Science and Technology, Vols. I–XIV, Aba–Zyt. 166.
MANSKE, R. H. F.: The Alkaloids: Chemistry and Physiology, Vols. VI et VII. 113.

NORD, F. F., publié par: Advances in Enzymology, Vol. XXII. 169.

PARTINGTON, J. R.: A History of Greek Fire and Gunpowder. 53.
PASCAL, P., publié par: Nouveau traité de chimie minérale, Vol. XV, Uranium et transuraniens, Partie I, Uranium. 113.
PERUCCA, E.: Fisica Generale e Sperimentale (7e édition, entièrement revue). Vol. I et Vol. II, Parties I et II. 167.
PLEŠEK, J. et ZOBÁČOVÁ, A.: Preparativní reakce v organické chemii. V. Aldolisace a příbuzné reakce (Réactions en chimie organique de préparation. Vol. V, Aldol et réactions similaires). 168.
PORTER, C. L.: Taxonomy of Flowering Plants. 114.

RAPHAEL, R. A., TAYLOR, E. C. et WYNBERG, H., publié par: Advances in Organic Chemistry: Methods and Results, Vol. I. 51.
ROCARD, Y.: General Dynamics of Vibrations. 167.
RUDNICK, Dorothea, publié par: Developing Cell Systems and Their Control. 169.
RUSSELL, R. D. et FARQUHAR, R. M.: Lead Isotopes in Geology. 52.
RYSHKEWITCH, E.: Oxide Ceramics, Physical Chemistry and Technology. 234.

SANDERSON, R. T.: Chemical Periodicity. 168.
SLATER, N. B.: Theory of Unimolecular Reactions. 112.
SMALES, A. A. et WAGER, L. R., publié par: Methods in Geochemistry. 169.
STEWARD, F. C., publié par: Plant Physiology, Vol. 1a: Cellular Organisation and Respiration. 114.
SYNGE, J. L.: Relativity, the General Theory. 112.

Transactions of the Newcomen Society for the Study of the History of Engineering and Technology, Vol. XXX (1955–56 et 1956–57). 170.

UBBELOHDE, A. R. et LEWIS, F. A.: Graphite and its Crystal Compounds. 113.
UNGNADE, H. E., publié par: Organic Electronic Spectral Data, Vol. II (1952-55). 233.

VAN BUEREN, H. G.: Imperfections in Crystals. 168.
VANCINI, C. A.: La Sintesi dell'Ammoniaca. 233.

WILSON, J. G. et WOUTHUYSEN, S. A., publié par: Progress in Elementary Particle and Cosmic Ray Physics, Vol. V. 112.
WITHROW, R. B., publié par: Photoperiodism in Plants and Animals. 114.
WOLSTENHOLME, G. E. W. et O'CONNOR, C. M., publié par: Ciba Foundation Symposium on Quinones in Electron Transport. 233.

ZIMAN, J. M.: Electrons and Phonons; the Theory of Transport Phenomena in Solids. 51.

TABLE DES MATIÈRES

Les articles sont ici disposés par ordre numérique de sujets, d'après le système de Classification Décimale Universelle. Edition abrégée trilingue (FID publ. 277), British Standards Institution, Londres. Voir à la page IV le répertoire alphabétique.

06 INSTITUTS. SOCIÉTÉS

061.22(100):5 Un conseil scientifique international (Article de Tête). 175.
061.22(43):5 Le jubilé de la *Max-Planck-Gesellschaft* (Article de Tête). 59.

5 SCIENCES GÉNÉRALES

5:061.22(100) Un Conseil scientifique international (Article de Tête). 175.
5:061.22(43) Le jubilé de la *Max-Planck-Gesellschaft* (Article de Tête). 59.
5.001.891 La financement de la recherche scientifique (Article de Tête). 119.

52 ASTROPHYSIQUE. ASTRONOMIE

525:551.51 :629.19 La recherche spatiale. MASSEY, Sir Harrie. 68.

53 PHYSIQUE

530.12:531.5 Les ondes gravitationnelles. BONDI, H. 121.
531.5:530.12 *Idem.*
533.5:621.52 Les vides ultra-poussés. LEWIN, G. 85.
535.7:612.843.3 Les quanta de lumière et la vision. PIRENNE, M. H. 197.
539.124 Le positronium. HEYMANN, F. F. 225.

54 CHIMIE

541.653 La dispersion optique rotatoire. DJERASSI, Carl. 138.
541.71 Composés pauvres en électrons. STONE, F. G. A. 61.
543.253 La polarographie. BARKER, G. C. et MILNER, G. W. C. 26.
543.426 :576.8.097.5 :576.088.5 Marquage des protéines par fluorescence et méthode des anticorps fluorescents. NAIRN, R. C. 78.
546.02 :621.039.32 La séparation des isotopes par procédés chimiques réversibles. GLUECKAUF, E. 42.
546.18:93 :661.631(091) Les débuts de la manufacture du phosphore. 40.
546.45:669.725 La béryllium. MCQUILLAN, M. K. et FARTHING, T. W. 11.
547.458.8 :668.81 Colorants réactifs pour la cellulose. RATTEE, I. D. 154.
547.473.2 :577.15 Chimie organique et biologique de l'acide mévalonique. WAGNER, A. F. et FOLKERS, K. 177.
547.78:577.18 :615.779 Les nouvelles pénicillines, la céphalosporine C et la pénicillinase. ABRAHAM, E. P. et NEWTON, G. G. F. 92.

55 GÉOLOGIE. GÉOPHYSIQUE

550.311:551.241 Le «Mohole». BULLARD, Sir Edward. 188.
551.241:550.311 *Idem.*
551.345 :581.524.441 :553.97 Formations observées à la surface des tourbières boréales. SJÖRS, H. 217.
551.351.5:593.6 :591.134 Problèmes de croissance et de dépôt du calcium dans les coraux récifaux. GOREAU, T. 32.
551.46 Le fond des océans (Article de Tête). 3.
551.51:629.19 :525 La recherche spatiale. MASSEY, Sir Harrie. 68.
551.593.51 L'éclair vert et les phénomènes de même nature. O'CONNELL, D. J. K. 131.
552.3:92 Sir James Hall, Bt. (1761–1832). EYLES, V. A. 210.
553.97:551.345 :581.524.441 Formations observées à la surface des tourbières boréales. SJÖRS, H. 217.

57 BIOLOGIE

576.088.5 :543.426 :576.8.097.5 Marquage des protéines par fluorescence et méthode des anticorps fluorescents. NAIRN, R. C. 78.
576.312:577.15 Le nucléole du noyau cellulaire. SIRLIN, J. L. 146.
576.8.097.5 :576.088.5 :543.426 Marquage des protéines par fluorescence et méthode des anticorps fluorescents. NAIRN, R. C. 78.
577.15 :547.473.2 Chimie organique et biologique de l'acide mévalonique. WAGNER, A. F. et FOLKERS, K. 177.
577.15:576.312 Le nucléole du noyau cellulaire. SIRLIN, J. L. 146.
577.18:615.779 :547.78 Les nouvelles pénicillines, la céphalosporine C et la pénicillinase. ABRAHAM, E. P. et NEWTON, G. G. F. 92.

58 BOTANIQUE

581.13 Le transport des substances organiques chez les plantes. KURSANOV, A. L. 19.
581.524.441 :553.97 :551.345 Formations observées à la surface des tourbières boréales. SJÖRS, H. 217.

59 ZOOLOGIE

591.134 :551.351.5 :593.6 Problèmes de croissance et de dépôt du calcium dans les coraux récifaux. GOREAU, T. 32.

591.185.1 :599.4 Localisation par écho chez les chauves-souris. PYE, J. D. 101.
591.552:595.799 L'efficacité d'une communauté d'abeilles. BUTLER, C. G. 5.
593.6:591.134 :551.351.5 Problèmes de croissance et de dépôt du calcium dans les coraux réclfaux. GOREAU, T. 32.
595.799 :591.552 L'efficacité d'une communauté d'abeilles. BUTLER, C. G. 5.
599.4:591.185.1 Localisation par écho chez les chauves-souris. PYE, J. D. 101.

61 MÉDECINE

612.843.3:535.7 Les quanta de lumière et la vision. PIRENNE, M. H. 197.
615.779:547.78 :577.18 Les nouvelles pénicillines, la céphalosporine C et la pénicillinase. ABRAHAM, E. P. et NEWTON, G. G. F. 92.

62 ART DE L'INGÉNIEUR. TECHNOLOGIE NUCLÉAIRE

621.039.32 :546.02 La séparation des isotopes par procédés chimiques réversibles. GLUECKAUF, E. 42.
621.52:533.5 Les vides ultra-poussés. LEWIN, G. 85.
623.454.7(091) :93 Le feu grégeois. PARTINGTON, J. R. 162.
629.19:525 :551.51 La recherche spatiale. MASSEY, Sir Harrie. 68.

66/69 INDUSTRIE CHIMIQUE. MÉTALLURGIE

661.631(091) :546.18:93 Les débuts de la manufacture du phosphore. 40.
668.81 :547.458.8 Colorants réactifs pour la cellulose. RATTEE, I. D. 154.
669.725:546.45 Le béryllium. MCQUILLAN, M. K. et FARTHING, T. W. 11.

9 BIOGRAPHIE. HISTOIRE DE LA SCIENCE

92:552.3 Sir James Hall, Bt. (1761–1832). EYLES, V. A. 210.
93:623.454.7 (091) Le feu grégeois. PARTINGTON, J. R. 162.
93:661.631(091) :546.18 Les débuts de la manufacture du phosphore. 40.

RÉPERTOIRE ALPHABÉTIQUE

Abeilles 595.799
Acide mévalonique 547.473.2
Antibiotiques 615.779
Anticorps 576.8.097
Astronomie 52

Béryllium 546.45
Biochimie 577.1
Biographie 92
Biosynthèse 577.15
Botanique 58

Cellulose, teinture de la 547.458.8
Céphalosporine C 577.18
Chauves-souris, localisation per écho 599.4
Chimie 54
Chimie organique 547
Colorants réactifs 668.81
Composés pauvres en électrons 541.71
Conseil International des Unions Scientifiques 061.22
Coraux 593.6
Croûte terrestre 551.241
Cytologie 576.3

Dispersion optique rotatoire 541.653

Eclair vert 551.593.51
Ecologie
  Animale 591.552
  Végétale 581.52

Feu grégeois 623.457

Génie militaire 623.
Géologie 552/553
Géophysique 551.5
Gravitation 531.5

Hall, Sir James 92
Histoire de la science 93
Histologie 576.72

Immunologie 576.8.097
Industrie chimique 66
Isotopes, séparation des 621.039.32

Localisation des chauves-souris 591.185.1

Marquage par fluorescence 543.426
Max-Planck-Gesellschaft 061.22
Médecine 61
Métallurgie
  Béryllium 669.725
Météorologie 551.5
Mohole 550.311

Noyau cellulaire 576.31
Nucléole 576.312

Océanographie 551.46
Ondes gravitationelles 531.5
Optique 535
Optique physiologique 535.7
Ouïe
  Chauves-souris 591.185

Pénicilline 547.78
Phosphore 546.18
Physiologie
  Animale 591.1
  Humaine 612
  Végétale 581.1
Physique 53
Physique nucléaire 539.12
Plantes
  Transports organiques 581.13
Polarographie 543.253
Positronium 539.124
Protéines, marquage des 576.8.097.5

Quanta de lumière dans la vision 535.7

Recherche scientifique 5.001.891
Recherche spatiale 629.19
Récifs coralliens 551.351
Relativité 530.12
Roches ignées 552.3

Sensibilité de l'œil 612.843.3
Stéréochimie 541.6

Technique du vide 621.52
Technique nucléaire 621.039
Tjäles 551.345
Tourbières 581.524.441

Vide ultra-poussé 533.5
Vision 612.84

Zone boréale 553.97
Zoologie 59

Imprimé en Grande-Bretagne par THE KYNOCH PRESS, *Witton, Birmingham, 6, pour les éditeurs*
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, *Londres, S.W.1*

ENDEAVOUR

Revue trimestrielle publiée en cinq langues et destinée à tenir registre du progrès des sciences au service du genre humain

---

VOLUME XX Janvier 1961 NUMÉRO 77

SOMMAIRE

551.46:070.432
Article de Tête: Le fond des océans 3

591.552:595.799
L'efficacité d'une communauté d'abeilles — C. G. BUTLER, M.A., Ph.D. — 5

669.725:546.45
Le béryllium — M. K. McQUILLAN, M.A., et T. W. FARTHING, M.A., Ph.D. — 11

581.13
Le transport des substances organiques chez les plantes — A. L. KURSANOV, Dr.Bio.Sc. — 19

543.253
La polarographie — G. C. BARKER, M.A., Ph.D., et G. W. C. MILNER, D.Sc., F.R.I.C. — 26

593.6:591.134:551.351.5
Problèmes de croissance et de dépôt du calcium dans les coraux récifaux — T. GOREAU, Ph.D. — 32

661.631(091):546.18:93
Les débuts de la manufacture du phosphore 40

621.039.32:546.02
La séparation des isotopes par procédés chimiques reversibles — E. GLUECKAUF, Dr.-Ing., M.Sc., D.Sc. — 42

049.3
Revue des livres 50

Brèves notices bibliographiques 55

Notes biographiques sur les collaborateurs 56

Livres reçus .. .. Couverture III

Rédacteur en chef: TREVOR I. WILLIAMS, M.A., B.Sc., D.Phil., F.R.I.C.
Rédacteurs adjoints: G. N. J. BECK, B.Sc., A.M.I.E.E. (*Pour les éditions étrangères*)
W. A. OSMAN, B.Sc., M.Sc., A.R.C.S.

Imperial Chemical Industries Limited, Millbank, Londres, S.W.1
Prière d'adresser toute correspondance à la rédaction, North Block, Thames House, Millbank, Londres, S.W.1

Le fond des océans

On croit encore communément que la science est une discipline purement objective où chaque découverte est la suite logique de celle qui précède et où les progrès effectués dans un domaine servent immédiatement et intégralement à l'avancement des autres. Inutile de dire que cela ne correspond guère à la réalité, car tout le monde sait qu'à côté de certains domaines très actifs il y en a d'autres qui sont singulièrement délaissés. Parmi ceux-ci on peut actuellement citer l'océanographie. Quand on pense, en effet, que tous les recoins terrestres du globe ont été explorés et que nous sommes à la veille de nous élancer dans l'espace, il est paradoxal que nous connaissions si imparfaitement les profondeurs de l'océan où baigne notre civilisation. On dit parfois avec beaucoup de raison que la surface de la Lune nous est mieux connue que le fond de la mer.

En disant que les progrès ont été remarquablement lents en océanographie, étant donné l'intérêt et l'importance du sujet, nous ne voulons certes pas faire fi de ce qui a été accompli dans ce domaine. Certaines des expéditions les plus mémorables ont été entreprises entièrement ou en partie au profit de l'océanographie: celle de Edmond Halley qui à la fin du XVIIe siècle s'aventura jusqu'à la latitude 52½° S et, au XVIIIe siècle, les épiques randonnées de James Cook qui fit deux fois le tour du monde, n'en sont que des exemples bien connus. C'est bien plus tard qu'eut lieu une autre grande expédition britannique, celle du *Challenger* (1872–76), qui est considérée comme ayant posé les bases de l'océanographie moderne: elle parcourut 70 000 milles marins, le record pour ce genre de voyage, et ses résultats ont été consignés dans cinquante forts volumes que l'on consulte encore avec fruit. Plus récemment les navires du «Comité du *Discovery*» ont ajouté largement à nos connaissances des mers du sud. Mais l'océanographie est depuis longtemps une science vraiment internationale et toutes les grandes nations maritimes ont subventionné d'importantes expéditions: par exemple, le fameux voyage de Nansen dans le *Fram* aux régions arctiques (1893–96); l'expédition allemande du *National* en 1889, au cours de laquelle Hensen effectua ses classiques recherches sur le plancton; celle de la *Belgica* (1897–99), la première à hiverner dans les glaces antarctiques; l'expédition *Dana* (1928–30) de la Fondation Carlsberg; les voyages d'étude du vaisseau américain *Carnegie* sur le magnétisme, et les expéditions hydrographiques de l'Institut Océanographique Scripps dans le Pacifique. Ces voyages ont été certes une source importante de nouvelles connaissances, sans toutefois être les seules, car les navires de recherches sur la pêche, les instituts océanographiques, les stations de biologie marine, les navires câbliers et hydrographiques, font tous, et depuis longtemps, des apports notoires.

Si, en dépit de tous ces moyens, les connaissances restent insuffisantes, c'est grâce à l'envergure du problème. La mer recouvre à une profondeur de plus de mille brasses plus de la moitié de la surface du globe et sur des millions de kilomètres carrés l'océan est trois fois plus profond. Ces chiffres sont impressionnants, mais ils ne sont pas si prohibitifs qu'ils le paraissent, car les progrès en océanographie ne dépendent pas de l'étude méthodique et complète, en étendue et en profondeur, de ces vastes régions, pas plus que les progrès de la géologie ne dépendent de l'étude de chaque kilomètre carré de la surface terrestre: on peut déterminer d'importants principes en concentrant ses efforts sur des objectifs limités et la grosse question est de savoir quel est le domaine qui promet le plus. En outre, les progrès réalisés dans d'autres domaines de la science permettent d'effectuer et d'évaluer beaucoup plus rapidement certaines mesures. Citons un seul exemple: le sondage par écho permet l'enregistrement continu des profondeurs à partir d'un navire en marche, ce qui est infiniment plus pratique que les sondages au moyen de la ligne et du plomb.

Cependant, l'inégalité qui règne dans tout progrès scientifique se manifeste particulièrement en océanographie. Ici ce sont évidemment les observations et les expériences maritimes soigneusement organisées qui comptent, mais on ne peut plus dire que «seuls ceux qui affrontent les dangers de la mer peuvent en comprendre les mystères», car c'est à terre, en laboratoire, que l'on peut mieux travailler aux problèmes fondamentaux de la physique marine. On a constaté, en effet, que le souci de résoudre les grands problèmes économiques, ceux de la pêche notamment, ont conduit à des méthodes trop directes dans certaines branches de l'océanographie, et on note avec la satisfaction la tendance actuelle à avoir recours aux méthodes analytiques aussi bien qu'aux observations, celles-ci servant surtout à vérifier les théories. Prenons, par exemple, la théorie de la formation, la

propagation et la dispersion des vagues; les progrès qu'elle a marqués récemment, judicieusement appliqués, pourraient rendre de grands services aux ingénieurs en charge de travaux côtiers ou de construction navale, dont les méthodes ont été jusqu'ici surtout empiriques. L'important est de tenir un juste milieu. Puisque le financement des opérations d'un navire océanographique est très coûteux, on risque de manquer de fonds pour l'analyse des résultats obtenus. Les travaux en mer constituent certes l'essentiel de l'océanographie, mais ce n'est pas tout: la solution des problèmes soulevés exige l'attention de savants de nombreuses disciplines et la mise à leur disposition, à terre, de laboratoires et d'une foule d'appareils divers.

Quand elle convient, l'attaque en laboratoire des problèmes océanographiques offre plusieurs avantages. On peut tout d'abord obtenir des résultats importants à relativement peu de frais. Et puis il y a toujours moyen de trouver des applications pour tout principe fondamental nouvellement acquis. Pour ce qui est de la construction des navires, on sait que l'on peut théoriquement s'assurer que la forme de la coque soit appropriée à la nature des vagues que le navire est appelé à rencontrer au cours de ses voyages prévus. Ce que l'on peut attendre des recherches sur la pêche ressort suffisamment du fait que la mer ne nous fournit qu'un pour cent de nos aliments alors qu'elle couvre 72 pour cent de la surface du globe. D'autre part, le météorologiste, ainsi que celui qui est chargé d'éliminer les déchets radioactifs et autres de l'industrie ont intérêt à connaître les facteurs qui régissent les courants sous-marins. A ce propos il est alarmant d'apprendre qu'un courant d'environ un nœud a été observé pendant quatre jours à une profondeur de 4 000 mètres dans l'Atlantique; il est donc dangereux de supposer que des déchets noyés dans les abîmes de l'océan y resteraient indéfiniment. H. Bigelow, le spécialiste de biologie marine, disait il y a trente ans que «le biologiste devrait, tout autant que le physicien s'intéresser à l'application des mathématiques aux problèmes de dynamique marine».

Il se peut que l'océanographie physique ait déjà fait son suprême apport à la navigation en lui donnant des navires plus à même, par leurs dimensions et leur puissance, d'affronter les plus dures intempéries. Il est peu probable que dans ce domaine il se produise quoique ce soit d'une portée comparable à celle de la carte du Gulf Stream de Franklin qui permet d'écourter de près de deux semaines la traversée ouest-est de l'Atlantique; ou celle de la célèbre carte des vents et des courants de Maury (1847–60). Cependant, l'Amiral Smyth, un des fondateurs de la *Royal Geographical Society*, s'est trop avancé en proclamant que l'alliance du marin et du savant avait presque réussi à subjuguer les éléments; il est certain qu'une meilleure compréhension des vents, des courants, des marées et des vagues peut encore aider le marin à gagner du temps tout en diminuant ses risques.

L'océanographie a toujours bénéficié d'un généreux esprit de coopération internationale: c'est cette tradition que fait ressortir l'édit de Franklin, qui est un véritable sauf-conduit accordé, en pleine Guerre de l'Indépendance, au Capitaine Cook alors en voyage d'exploration scientifique. Il existe aujourd'hui de nombreux organismes internationaux s'occupant de recherches océanographiques, notamment le Conseil International pour l'Exploration de la Mer, l'Association Internationale d'Océanographie Physique, le Conseil International des Unions Scientifiques, l'UNESCO, l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique, l'Organisation Mondiale de Météorologie, et l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture. Une telle multiplicité d'organismes indique qu'on est conscient des grandes possibilités de la recherche océanographique, et aussi qu'une mise en commun des ressources et des efforts est indispensable pour les entreprises hydrographiques de grande envergure, telle que celle que l'on organise actuellement pour l'Océan Indien. Le risque est que ces grands projets internationaux, inspirés dans une certaine mesure par des besoins immédiats d'ordre pratique, fasse échec à la recherche fondamentale entreprise à petite échelle par des individus ou des groupes nationaux et capable de donner des résultats importants à relativement peu de frais. On a dit que le progrès et la vitalité d'une discipline dépendent directement de l'intérêt qu'elle suscite dans les universités. S'il en est ainsi, l'océanographie se trouve en mauvaise posture. En effet, la Grande-Bretagne, pays dont la tradition maritime est inégalable, ne possède qu'une seule chaire d'océanographie. Il se peut que certains pays soient mieux lotis sous ce rapport, mais il n'en est pas moins vrai que les chaires d'océanographie sont rares. Le budget des recherches fondamentales en océanographie est minime en regard des intérêts en jeu, et il faut espérer que quand on disposera de fonds plus amples l'entreprise individuelle en bénéficiera, au même titre que les grandes expéditions internationales.

L'efficacité d'une communauté d'abeilles

par C. G. BUTLER

Une société d'abeilles est un groupe fermé dont les membres peuvent se distinguer entre eux des intrus. Les individus peuvent se transmettre une information détaillée sur la nature et la localisation des sources de nourriture; ils élèvent une nouvelle reine seulement si l'ancienne n'est plus satisfaisante. L'étude de l'élevage de la reine est rendue particulièrement intéressante par la découverte récente de la nature chimique de la substance émise par la reine. Les photographies sont de Treat Davidson.

Il y a quelques années G. D. Glynne-Jones [1] lâchait environ deux cent abeilles ouvrières, prises au hasard dans une colonie nombreuse, dans une petite serre. En une couple d'heures, ces abeilles avaient formé un essaim dans un coin du toit et certaines commençaient à se nourrir à un plat de sirop de sucre placé sur une des banquettes. Ces abeilles avaient chacune reçu une marque de peinture distinctive. Seules une douzaine quittaient l'essaim pour recueillir le sirop et le rapportaient à l'essaim pour le partager avec leurs compagnes, avant de retourner au plat. Seules ces quelques abeilles ont quitté l'essaim et recueilli de la nourriture pendant les trois jours de l'observation. Sans reine, ni rayons, ni couvain, ces abeilles avaient formé une colonie rudimentaire et le fait que, seuls quelques individus récoltaient de la nourriture pour tout le groupe, indique l'établissement d'une division du travail entre les membres. Cette division entre abeilles ménagères, qui restent au nid, construisant les rayons (figure 10) et nourrissant les larves et la reine (figures 3, 11 et 12), et les butineuses (figures 6–9) est bien établie dans toute société d'abeilles. Malheureusement la manière dont se fait cette division majeure du travail est encore inconnue.

Jusque récemment, le système simple, suggéré il y a trente ans par G. A. Rösch [2], semblait fournir une explication raisonnable des faits. Cet auteur était arrivé à la conclusion que chaque ouvrière remplit normalement chacune des nombreuses tâches, dans un ordre régulier, entre la naissance et la mort, commençant par nourrir les larves âgées et finissant comme butineuse. Il supposait que le travail particulier fourni par une ouvrière à un moment donné dépendait de son âge, le degré d'activité des diverses glandes en dépendant, et leurs sécrétions étant nécessaires pour certaines tâches. Le système ayant besoin d'une certaine souplesse pour répondre aux besoins spéciaux de la colonie à chaque moment, Rösch supposait que le temps dépensé par une abeille à un type particulier de travail pouvait varier.

Cette théorie simple a été démontrée inexacte en 1952 quand M. Lindauer a publié les résultats d'observations très détaillées, au cours desquelles il a suivi l'activité de plusieurs ouvrières, marquées individuellement, pendant la majeure partie de leur vie. Il n'y a pas une succession régulière dans les travaux de la ruche et une abeille qui reste au nid accomplit plusieurs tâches différentes chaque jour. On ne peut en fait diviser la vie d'une ouvrière qu'en trois périodes distinctes, au lieu des sept ou huit que l'on avait proposées auparavant. Dans les deux ou trois premiers jours de sa vie, la seule tâche d'une ouvrière paraît être de nettoyer les cellules avant que la reine y ponde à nouveau; pendant la seconde période, qui dure habituellement environ deux semaines, elle parcourt le nid en accomplissant différents travaux et, dans la dernière période de sa vie, de dix-huit jours jusqu'à sa mort, qui survient à quatre semaines environ, elle s'occupe à défendre le nid et à butiner. Ainsi, comme J. B. Free et Y. Spencer-Booth [4] l'ont aussi récemment montré, une abeille d'été passe normalement dix-huit jours de sa vie à travailler dans le nid, puis huit à dix jours à l'extérieur.

Suivant Lindauer environ les deux tiers du temps d'une abeille ménagère se passe, soit au repos, soit à patrouiller sur les rayons. Il suggère que la signification de cette activité, assez négligée auparavant, pourrait résider dans le fait qu'elle permettrait à chaque ouvrière de découvrir les différents travaux attirant son attention et que les travaux effectués le seraient en réponse à des stimuli simples. A l'appui de cette théorie, Lindauer cite des exemples où les ouvrières paraissent agir tout à fait indépendamment les unes des autres. Par exemple, quand une larve a achevé sa croissance, un couvercle de cire vient clore sa cellule, mais ceci n'est pas le fait d'un petit nombre

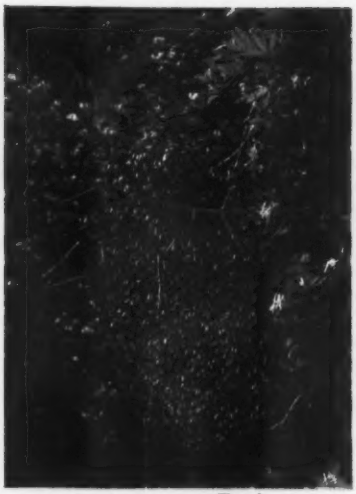


FIGURE 1 – *Essaim.*

FIGURE 2 – *Colonie avec son nid en plein air. Les abeilles nidifient habituellement dans des cavités obscures, par exemple des arbres creux.*

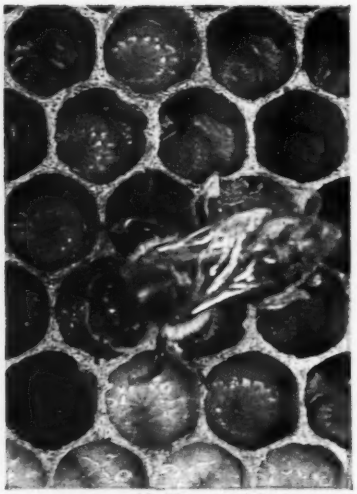


FIGURE 3 – *Abeille nourricière sur un rayon, montrant des larves et des cellules avec des œufs.* (× 3)

FIGURE 4 – *Dessous de l'abdomen d'une ouvrière, montrant les écailles de cire.* (× 11)

FIGURE 5 (*à droite*) – *Combat de reines.* (× 2¼)

FIGURE 6 – *Langue d'une ouvrière en quête de nectar.* (× 11)

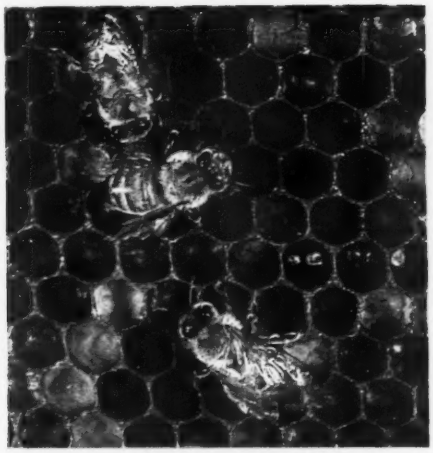


FIGURE 7 – *Ouvrières sur des cellules de mise en réserve du pollen.* (× 1,5)

FIGURE 8 – *Butineuse (avec pollen) et gardiennes à l'entrée de la ruche.* (× 2)

FIGURE 9 – *Butineuse abordant une fleur, montrant les boules de pollen sur le corps et la charge de pollen sur les pattes postérieures.* (× 2)

FIGURE 10 – *Construction des rayons.*

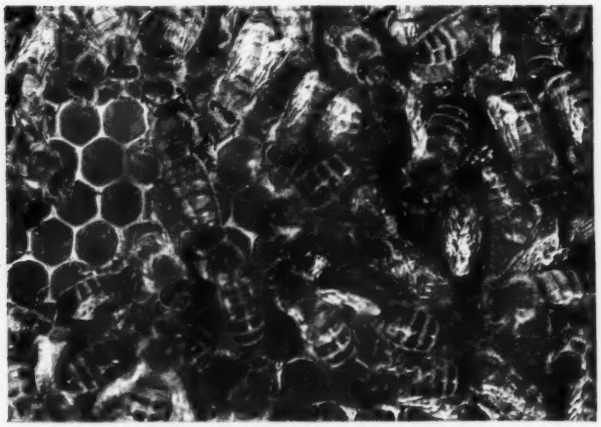


FIGURE 11 – *Reine (marquée d'une tache verte) avec sa «cour». L'ouvrière près de son extrémité postérieure récolte probablement la «substance royale», celle qui est près de sa tête la nourrit (grandeur naturelle).*

FIGURE 12 – *Reine avec sa «cour», montrant les ouvrières en train de l'examiner avec leurs antennes.* (× 2,5)

d'abeilles: dans un cas, on a pu dénombrer jusqu'à 657 visites, demandant en tout près de six heures et demie, effectuées par différentes abeilles, avant que l'obturation de la cellule ne soit complète. Non seulement un tel travail se fait au hasard, mais parfois une abeille retire une parcelle de cire qu'une autre vient de déposer laborieusement et l'utilise pour obturer une cellule voisine. On observe souvent un manque analogue de coopération dans un groupe de gardiennes traînant un intrus hors du nid, chaque ouvrière tirant l'intrus dans une direction différente [5].

Il semble probable que l'interprétation de Lindauer soit juste et que chaque abeille réagisse tout à fait indépendamment aux stimuli qu'elle reçoit des larves jeunes ou âgées, des abeilles intruses, des cellules à moitié obturées, etc.

Il est difficile de voir comment se fait l'importante division entre abeilles ménagères et abeilles sortant du nid. Il est peut-être possible d'associer, comme l'a suggéré C. R. Ribbands [6], le fait que la conversion du nectar en miel et la construction des rayons est principalement effectuée par les ménagères âgées, avec une tendance plus forte à quitter la proximité du couvain, tendance qui s'affirmerait chez les butineuses.

Ribbands [7] a montré que l'anesthésie de jeunes ouvrières au gaz carbonique les incite à butiner anormalement jeunes. O. Mackensen [8] a trouvé que les reines, empêchées de s'accoupler, commencent rarement à déposer des œufs avant d'être âgées d'environ trois semaines, alors que des reines semblables, anesthésiées au gaz carbonique quand elles sont âgées d'environ une semaine, commencent à déposer des œufs quelques jours plus tard, au même âge qu'une reine normalement fécondée. Il semblait donc possible que le gaz carbonique vieillisse en quelque sorte les abeilles; cependant, Ribbands [7] a trouvé qu'il n'en est pas ainsi, bien que l'anesthésie réduise l'espérance de vie d'une ouvrière, en lui faisant commencer anormalement jeune la tâche hasardeuse de butineuse. Il se peut que l'anesthésie au gaz carbonique ait un effet soudain sur le métabolisme de l'abeille.

On a déjà mentionné que la durée moyenne de vie d'une ouvrière, en été, est d'environ quatre semaines. Cependant, celles qui sont élevées en automne vivent beaucoup plus longtemps [4]. Au début de l'hiver, les graisses et les protéines s'accumulent dans le corps gras des ouvrières et A. Maurizio a montré [9] que la longue vie hivernale paraît dépendre jusqu'à un certain point de cette accumulation. On peut en fait produire en été des abeilles «d'hiver» à vie longue, dans les colonies sans reine; ces abeilles sans reine accumulent des réserves de graisses et de protéines.

Seules les abeilles élevées en automne survivent pendant l'hiver et il se produit dans la vie de la colonie une période critique au printemps, quand les vieilles abeilles qui ont survécu à l'hiver meurent rapidement et que les nouvelles sont en élevage. La mort de beaucoup de colonies au début de certaines années peut résulter d'un manque de protéines, provenant d'une récolte insuffisante de pollen dans les nids durant l'été précédent; les vieilles abeilles meurent probablement avant qu'il y ait eu assez de jeunes élevées pour constituer une colonie viable.

Bien que le système de division du travail, suivant lequel une abeille ménagère circule dans le nid en accomplissant toutes les tâches qu'elle découvre, semble plutôt livré au hasard, il paraît être à la fois efficace et suffisamment adaptable pour répondre même à des changements extrêmes et soudains des besoins de la colonie. Quand on réalise par exemple une colonie expérimentale avec uniquement des butineuses, certaines reviennent immédiatement à la nutrition des larves et aux travaux ménagers [10]; inversement, quand on prend uniquement des abeilles demeurant au nid, certaines se transforment immédiatement en butineuses, à un âge anormalement jeune [11, 12].

Quand elle quitte son nid pour la première fois, la butineuse moyenne ne va pas au hasard, d'un type de fleur à un autre, à la recherche de la nourriture. En fait, très peu d'abeilles quittent le nid avant d'être stimulées par le langage dansé de butineuses expérimentées [3]. Elles apprennent ainsi qu'un type de nourriture, associé à une odeur particulière, se trouve à une distance et dans une direction données par rapport à la ruche [13–17]. Il existe une faible proportion de butineuses qui quittent le nid, sans savoir l'endroit où se trouve la nourriture; ces abeilles partent en éclaireuses pour toute la colonie et sont responsables de la découverte de nouvelles sources. Contrairement à la plupart des butineuses, qui se cantonnent dans l'exploitation d'une source, les éclaireuses tendent à ne visiter une même source que peu de fois, avant de se consacrer à la recherche d'une autre [18]. Quand elles sont en quête d'une nouvelle source de nourriture, les éclaireuses sont attirées par de petits objets brillamment colorés — bleus et jaunes spécialement — comme les fleurs et même des disques de papier. Elles se posent pourtant rarement sur eux, à moins qu'ils n'aient une odeur [19]. Quand une éclaireuse est attirée vers une

fleur par sa couleur, elle voltige autour d'elle et, aussitôt qu'elle perçoit son odeur, se pose et déploie sa langue, pour chercher le nectar dans toutes les fentes accessibles (figure 6). Si elle trouve beaucoup de nourriture, elle en recueille une charge avant de retourner à son nid où, au moyen du langage dansé [13–17], elle informe les autres abeilles de sa direction et en recrute quelques-unes pour exploiter cette source.

Quand elle découvre une source abondante de nourriture, l'abeille fait souvent saillir sa glande odoriférante. L'odeur répandue de cette manière aide les butineuses à trouver la nourriture et l'on possède des preuves que cette odeur, quoique attirante pour toutes les abeilles, l'est particulièrement pour les membres de la colonie à laquelle appartient l'individu qui a dispersé l'odeur [20, 21]. H. Kalmus et C. R. Ribbands [21] ont démontré qu'une telle attraction différentielle est la conséquence de différences d'odeur, et que chaque colonie possède son odeur propre, commune à tous ses membres et différente de celle des autres colonies. Ils ont trouvé que l'odeur d'une colonie dépend du type de nourriture que ses membres ont partagé entre eux. Différentes colonies, dans le même rucher parfois, récoltent des proportions différentes des nourritures tirées des différents types de fleurs dont elles disposent à un moment donné. Si cette explication de l'origine des odeurs distinctives est correcte, il en résulte qu'un grand nombre de colonies contraintes de partager une seule source de nourriture devraient toutes acquérir la même odeur. Ribbands [6] a obtenu une confirmation frappante de ce fait, en retirant les réserves de nourriture de nombreuses colonies et en transportant celles-ci sur des landes à bruyères, où la seule source de nourriture était *Calluna vulgaris*. Au bout de deux mois toutes les colonies avaient apparemment une odeur commune, puisque leurs membres pouvaient s'échanger librement.

L'odeur de la colonie joue un rôle important, en permettant aux abeilles qui gardent l'entrée du nid contre les intruses, de distinguer entre leurs propres sœurs et les abeilles des autres colonies [22, 23]. Mais, bien que les ouvrières d'une colonie aient une odeur commune, la reine ne semble pas avoir la même odeur; les ouvrières semblent incapables de distinguer entre leur propre reine, fécondée ou vierge, et les reines analogues, provenant d'autres colonies, introduites dans leur nid. Si elles peuvent faire la distinction, elles n'en tiennent pas compte [24]. Néanmoins, les ouvrières distinguent certainement entre reines fécondées et vierges, à cause d'odeurs différentes [25], et elles sont attirées par une reine, même si elle est morte depuis plusieurs mois, grâce à son odeur [26].

L'odeur royale aide aussi probablement la reine à découvrir une rivale apparue dans son nid et lui donne ainsi l'occasion de la détruire (figure 5), à moins que les ouvrières n'empêchent les deux reines de se rencontrer. Il semble aussi possible que les ouvrières, dans un essaim (figure 1), se rendent compte que leur reine a essaimé avec elles, grâce à son odeur. Si la reine ne quitte pas le nid avec elles, ou ne les rejoint pas quand elles se rassemblent, les ouvrières remarquent bientôt son absence et retournent à leur ancien nid.

Quand les ouvrières perdent leur reine, elles essayent, soit d'en élever une nouvelle, soit, parfois, de se joindre à un groupe d'abeilles qui en possède une. En général, la présence d'une reine pondeuse dans une colonie suffit à inhiber à la fois le développement des ovaires des ouvrières et l'élevage d'une reine par celles-ci. Une telle inhibition ne résulte pas de ce que les abeilles perçoivent la présence de la reine à cause de son odeur: la vue, la perception des sons et l'odeur ne produisent pas l'inhibition, qui se produit seulement quand certains membres de la colonie ont de fréquents contacts avec leur reine [27–30]. Ces faits ont conduit l'auteur [29] à suggérer que certains membres de la ruche reçoivent de la reine une «substance royale», qu'ils partagent avec les autres membres de la colonie et qui, quand chaque abeille en reçoit assez, inhibe le développement des ovaires et l'élevage de reines dans la ruche. Des expériences, dans lesquelles on permet à certains petits groupes d'ouvrières de n'accéder qu'à des régions limitées du corps de leur reine, pendant deux ou trois jours consécutifs, indiquent, par le maintien de l'inhibition, que cette substance est présente sur tout le corps de la reine [29]. On pourrait retirer cette substance royale du jabot des ouvrières capturées pendant qu'elles lèchent la reine (figure 11); il est presque certain qu'elle est partagée entre tous les membres de la colonie, au moyen de la nourriture régurgitée [31].

Beaucoup d'expériences ont indiqué une relation quantitative entre la substance royale et l'inhibition d'élevage de la reine. Cependant, malgré les nombreuses preuves indirectes en faveur de l'existence de la substance royale, ce n'est qu'en 1957, grâce à la mise au point d'une méthode rapide et très sensible d'essai biologique, qu'il devint possible de montrer qu'un extrait dans l'alcool éthylique de la substance tirée du corps d'une reine fécondée inhibe la construction de cellules royales, si

on en nourrit des ouvrières sans reine [32]. Le fait que les glandes mandibulaires d'une reine sont proportionnellement plus grosses que celles d'une ouvrière a conduit C. G. Butler et J. Simpson [33] à chercher et trouver la substance royale dans celles-ci et à suggérer que la reine la répand sur son corps pendant la toilette.

Dans les conditions naturelles, les nouvelles reines sont généralement élevées pour remplacer les anciennes par succession ou essaimage. Le premier procédé diffère de l'essaimage en ce que la colonie remplace sa reine par une jeune, sans former de nouvelle colonie. On a formulé de nombreuses théories pour expliquer à la fois le remplacement de la reine et l'essaimage; il n'y a maintenant pas de doute que l'élevage d'une reine se produit parce que les ouvrières ne reçoivent pas assez de substance royale [35]. Dans l'essaimage cet état semble être atteint de deux manières. D'abord, quand une colonie est surpeuplée les ouvrières reçoivent trop peu de substance royale, même si la reine en produit beaucoup dans ses glandes mandibulaires. En second lieu, quand une colonie non surpeuplée construit des cellules royales pour l'essaimage, sa reine produit trop peu de substance royale. Les reines qui sont remplacées et celles qui accompagnent des essaims formés à partir de ruches non surpeuplées contiennent moins d'un quart de la quantité de substance royale trouvée dans une reine moyenne fécondée et pondeuse, tandis que les reines d'essaims provenant de colonies surpeuplées en ont autant [35].

La substance royale a maintenant été isolée par R. K. Callow et N. C. Johnston sous forme de cristaux de cire dont 0,13 µg empêche une ouvrière d'élever une reine pendant au moins 24 heures [36]. Ce matériel cristallisé a été identifié comme étant l'acide 9-oxodec-2-énoïque [37].

En résumé, l'efficacité d'une communauté d'abeilles (figure 2) doit beaucoup à (*a*) une division du travail; (*b*) l'attraction des ouvrières entre elles et l'attraction de la reine vis-à-vis des ouvrières, qui maintiennent la colonie; (*c*) un système de communication entre les ouvrières, qui peuvent se transmettre des informations détaillées sur les sources de nourriture; (*d*) une méthode permettant aux ouvrières de distinguer entre les membres de leur propre colonie et les intruses venant d'autres colonies; (*e*) un système de régulation qui empêche le développement ovarien des ouvrières et l'élevage de reines par celles-ci, aussi longtemps qu'une reine satisfaisante est présente, mais qui permet à la colonie de remplacer sa reine par une jeune et aussi de se reproduire par essaimage, quand les conditions sont favorables.

BIBLIOGRAPHIE

[1] GLYNNE-JONES, G. D. Communication personnelle.
[2] RÖSCH, G. A. *Z. vergl. Physiol.*, **2**, 571, 1925.
[3] LINDAUER, M. *Ibid.*, **34**, 299, 1952.
[4] FREE, J. B. et SPENCER-BOOTH, Y. *Proc. R. ent. Soc. Lond., A*, **34**, 141, 1959.
[5] BUTLER, C. G. et FREE, J. B. *Behaviour*, **4**, 263, 1952.
[6] RIBBANDS, C. R. «The behaviour and social life of honeybees». Bee Research Association Ltd., Londres. 1953.
[7] *Idem. J. exp. Biol.*, **27**, 302, 1950.
[8] MACKENSEN, O. *Glean. Bee Cult.*, **79**, 273, 1951.
[9] MAURIZIO, A. *Bee World*, **31**, 9, 1950.
[10] MOSKOVLTEVIC, V. *Ibid.*, **21**, 39, 1940.
[11] NELSON, F. C. *Amer. Bee. J.*, **67**, 242, 1927.
[12] GONTARSKI, H. *Umschau*, **49**, 310, 1949.
[13] VON FRISCH, K. *Zool. Jber. Abt.*, 3, **40**, 1, 1923.
[14] *Idem. Öst. zool. Z.*, **1**, 1, 1946.
[15] *Idem. Experientia*, **2**, 397, 1946.
[16] *Idem. Ibid.*, **5**, 142, 1949.
[17] *Idem. Naturwissenschaften*, **38**, 105, 1951.
[18] OETTINGEN-SPIELBERG, T. *Z. vergl. Physiol.*, **31**, 454, 1949.
[19] BUTLER, C. G. *Proc. roy. Soc. Lond., B.*, **138**, 403, 1951.
[20] VON FRISCH, K. et RÖSCH, G. A. *Z. vergl. Physiol.*, **4**, 1, 1926.
[21] KALMUS, H. et RIBBANDS, C. R. *Proc. roy. Soc. Lond., B*, **140**, 50, 1952.
[22] BUTLER, C. G. et FREE, J. B. *Behaviour*, **4**, 263, 1952.
[23] RIBBANDS, C. R. *Proc. roy. Soc. Lond., B*, **142**, 514, 1954.
[24] BUTLER, C. G. et SIMPSON, J. *Bee World*, **37**, 105, 1956.
[25] BUTLER, C. G. «The World of the Honeybee». Collins, Londres. 1954.
[26] *Idem. Experientia*, 1960. (Sous presse.)
[27] HUBER, F. «Nouvelles observations sur les abeilles» (2e édition), 1914. Dadant, Hamilton, Illinois. 1926.
[28] MÜSSBICHLER, A. *Z. vergl. Physiol.*, **34**, 207, 1952.
[29] BUTLER, C. G. *Trans. R. ent. Soc. Lond.*, **105**, 11, 1954.
[30] DE GROOT, A. P. et VOOGD, S. *Experientia*, **10**, 384, 1954.
[31] BUTLER, C. G. *Proc. R. ent. Soc. Lond., A*, **31**, 12, 1956.
[32] BUTLER, C. G. et GIBBONS, D. A. *J. Insect Physiol.*, **2**, 61, 1958.
[33] BUTLER, C. G. et SIMPSON, J. *Proc. R. ent. Soc. Lond., A*, **33**, 120, 1958.
[34] BUTLER, C. G. *Insectes sociaux*, **4**, 211, 1957.
[35] *Idem. Proc. R. ent. Soc. Lond., A*, **35**. (Sous presse.)
[36] BUTLER, C. G., CALLOW, R. K. et JOHNSTON, N. C. *Nature, Lond.*, **184**, 1871, 1959.
[37] CALLOW, R. K. et JOHNSTON, N. C. *Bee World*, **41**, 152, 1960.

Le béryllium

par M. K. McQUILLAN et T. W. FARTHING

On connaît le béryllium depuis la fin du dix-huitième siècle et depuis quelque temps on s'en est servi dans des alliages avec le cuivre; mais c'est le développement de l'énergie atomique qui a fait de la préparation et du travail de ce métal une opération industrielle importante. La très faible section efficace des neutrons du métal le rend précieux comme matériau de chemisage des barres de combustible des réacteurs à refroidissement au gaz. La production de ce métal présente plusieurs aspects surprenants découlant de ses propriétés physiques inhérentes et de sa toxicité élevée.

Le béryl, minéral qui donne son nom au béryllium et qui est toujours la seule source économique du métal, est connu depuis des milliers d'années comme pierre semi-précieuse et comme émeraude, sous la forme du cristal unique vert. Toutefois l'histoire du métal proprement dit est beaucoup plus courte. Il fut séparé par Vauquelin en 1798, mais son entrée comme matériau industriel remonte à peine à une trentaine d'années. On s'était aperçu, en effet, que l'addition de petites quantités de béryllium au cuivre confère à ce dernier la ténacité et l'élasticité dont il est privé à l'état pur, sans pour autant détruire la haute conductivité thermique et électrique sur laquelle se basent la plupart des utilisations du cuivre.

Les alliages de cuivre et de béryllium absorbent encore environ les trois quarts du béryllium produit, mais depuis quinze ans le métal pur est devenu intéressant comme matériau pour les réacteurs nucléaires en raison de la combinaison exceptionnelle de ses propriétés. Sans ce débouché il est probable que le béryllium pur serait resté une curiosité métallurgique bien qu'il ait d'autres applications possibles comme nous le verrons plus loin.

Pour l'ingénieur nucléaire la propriété essentielle du béryllium est sa très faible absorption des neutrons thermiques; en fait, c'est la plus basse parmi tous les métaux de construction. Les réactions nucléaires sont propagées par les neutrons, le rendement des réacteurs dépend donc de ce qu'on maintienne à un minimum l'absorption et la perte fortuites de neutrons. Le type d'absorption de neutrons est ainsi un des facteurs déterminants pour le choix de matériaux destinés aux réacteurs, et le béryllium occupe tout naturellement une place privilégiée à ce point de vue. De plus, il a un poids atomique très bas, et par conséquent il convient particulièrement bien en tant que modérateur, c'est-à-dire, comme enveloppe du combustible servant à ralentir les neutrons produits dans le procédé de fission, afin de leur permettre d'entrer en contact plus efficacement avec d'autres noyaux d'uranium.

Bien que la caractéristique essentielle du béryllium, sous l'angle de la construction nucléaire, soit sa faible absorption neutronique, il convient de considérer également son comportement général sous l'effet d'un bombardement de neutrons, puisque c'est cela qui déterminera principalement la tenue physique du métal dans un réacteur. Quand le béryllium est bombardé avec des neutrons rapides (d'environ 2 MeV) les réactions principales produites sont celles qui engendrent l'hélium et le tritium (H^3):

1. (n, 2n) $Be^9 + n \longrightarrow Be^8 + 2n$ (200 millibarns[1])

   $Be^8 \longrightarrow 2He^4$

2. (n, α) $Be^9 + n \longrightarrow He^6 + He^4$ (50 millibarns)

   $He^6 \xrightarrow{\beta} Li^6$

   $Li^6 + n \text{ (thermique)} \longrightarrow He^4 + H^3$ (950 barns)

   $H^3 \xrightarrow{\beta} He^3$

Des expériences d'irradiation indiquent qu'à des températures inférieures à 600° les gaz produits pendant l'irradiation de neutrons n'entraînent aucun effet grave sur les propriétés du béryllium.

La découverte des propriétés nucléaires intéressantes du béryllium a engagé des savants américains à entreprendre dans la période 1945–50 une étude intensive de sa technologie, qui forme la base essentielle de la technique industrielle d'aujourd'hui. Depuis cette époque le béryllium a perdu quelque peu de son importance aux yeux des Américains parce qu'ils ont adopté généralement comme moyen de production d'énergie nucléaire

[1] Le barn (10^{-24}cm^2) est l'unité de section neutronique.

le type de réacteur à eau sous pression fonctionnant à environ 300°, où le béryllium n'assure pas une résistance suffisante à la corrosion. Toutefois, à l'heure actuelle, on s'intéresse de plus en plus à des types de réacteurs nouveaux tels que les dits réacteurs «transportables» destinés à fournir une source maniable d'énergie, et aussi aux types de réacteurs à refroidissement au gaz opérant à haute température; par conséquent, le béryllium regagne sa priorité dans le programme de l'énergie nucléaire des Etats-Unis.

En Grande-Bretagne, la construction de réacteurs a suivi une voie différente. Ici les réacteurs préférés pour la production d'énergie sont les réacteurs modérés au graphite et refroidis au gaz comme celui de Calder Hall et ses successeurs, et dans ces réacteurs on peut s'attendre à ce que le béryllium donne un matériau de gainage excellent pour le combustible d'uranium puisqu'il est compatible tant avec le refroidisseur d'anhydride carbonique qu'avec le noyau de graphite dans lequel est inséré le combustible gainé. Par conséquent, les ingénieurs nucléaires britanniques ont continué à s'intéresser au béryllium, mais ce métal n'a pas encore été utilisé parce que jusqu'ici les températures opératoires étaient telles que la température de la surface de la gaine n'avait pas dépassé 400–500°, et à ce niveau on peut utiliser des matériaux plus courants comme le magnésium. Aux températures opératoires plus élevées envisagées pour un type de réacteur expérimental nouveau connu sous le nom de «réacteur avancé à refroidissement au gaz» (AGR), on prévoit que la surface de la gaine du combustible atteindra environ 600°, et à cette température les matériaux de chemisage courants offrent trop peu de résistance ou de stabilité. On doit donc les remplacer par un matériau ayant une très grande résistance aux températures élevées.

L'élévation des températures opératoires entraîne également une altération de la nature du combustible. Quand l'uranium est irradié avec des neutrons il gonfle et sa forme change. Aux températures opératoires de Calder Hall et des centrales électriques nucléaires que l'on construit actuellement en Grande-Bretagne ceci n'est pas un grand problème, mais dans les conditions plus sévères de l'AGR le gonflement de l'uranium pourrait créer de graves difficultés. En fait, le combustible prévu pour l'AGR est l'oxyde d'uranium dont la stabilité dimensionnelle, sous irradiation, est bien meilleure. Toutefois le changement de combustible proposé entraîne ses propres problèmes car la conductivité thermique de l'oxyde d'uranium est malheureusement médiocre: afin de fournir un refroidissement suffisant on est obligé de diminuer sérieusement le diamètre des barres individuelles de combustible, et, partant, d'augmenter la proportion de gainage par rapport au combustible du noyau. Par conséquent, dans le nouveau modèle il est plus important que jamais d'avoir un matériau de gainage à faible absorption des neutrons. Il est heureux que le béryllium, qui, à ce point de vue, est le matériau idéal, ait également un point de fusion relativement élevé (1 285° au lieu de 650° pour le magnésium), ce qui permet d'espérer que sa résistance aux hautes températures sera satisfaisante; ainsi on peut résoudre simultanément deux des problèmes fondamentaux de l'AGR relatifs aux matériaux de construction. On a donc décidé d'employer des chemises de béryllium pour l'AGR et, dès lors, pour la première fois l'industrie traite des quantités appréciables du métal. Comme on le verra, c'est loin d'être une tâche facile, pour des raisons se rapportant à la fois à la métallurgie et à la santé des ouvriers en question.

PROPRIÉTÉS

Le béryllium est un métal vrai en ce qu'il possède les propriétés électriques et thermiques et l'aspect brillant auxquels on reconnaît habituellement les métaux. D'autre part il possède d'autres caractéristiques qui le distinguent des métaux ordinaires et qui entravent son utilisation industrielle.

L'une des plus importantes a trait à son comportement lors de la déformation. La malléabilité des métaux, qui permet de façonner des formes complexes, résulte de leur structure cristalline élémentaire et de l'absence de liaisons directes et spécifiques entre les atomes. Sous l'effet d'une force appliquée on peut déplacer les atomes d'un plan d'un cristal de métal par rapport à ceux qui se trouvent dans un plan parallèle[1] adjacent sans disloquer le cristal, et la somme d'un grand nombre de déplacements atomiques de ce genre représente un cisaillement macroscopique. Bien entendu, on a besoin de différentes forces pour produire un cisaillement dans des plans cristallins différents. Dans des métaux normalement malléables le cisaillement s'effectue dans un type de plan après un autre, tandis qu'une composante de la force appliquée, résolue dans la direction appropriée du cisaillement pour chaque type de plan, dépasse la

[1] Ce procédé ne comprend évidemment pas le déplacement simultané de plans complets d'atomes — un tel déplacement impliquerait des forces excessives — mais il s'effectue par la propagation d'imperfections cristallines du réseau dénommées «dislocations».

grandeur critique pour le plan en question. Le nombre de plans où le procédé de cisaillement (glissement) peut s'effectuer est fonction directe, tandis que l'ordre de grandeur de l'effort de cisaillement est fonction inverse, du degré de symétrie du réseau cristallin.

La structure cristalline du béryllium appartient au système hexagonal compact. Cependant le rapport des axes est 1,568, ce qui est trop petit pour permettre la compacité idéale; le béryllium ne se classe donc pas parmi les métaux les plus symétriques. Toutefois il n'y aurait a priori rien qui empêcherait de déformer aisément un métal ayant une telle structure cristalline en se servant, par exemple, du glissement sur les plans pyramidaux $\{10\bar{1}1\}$; c'est le cas du titane dont la structure cristalline est très voisine et qui est vraiment très ductile. En réalité, le béryllium ordinaire du commerce ne se déforme pas de cette façon. Le glissement peut s'effectuer sur le plan de base (0001) et sur les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$, les directions de glissement étant $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Malheureusement, à la température ordinaire, la composante critique de l'effort de cisaillement pour le glissement sur le plan $\{10\bar{1}0\}$ est très élevée par rapport à l'effort nécessaire pour effectuer un clivage dans le plan (0001), et, par conséquent, il se produira une fissure bien avant que le glissement $\{10\bar{1}0\}$ ait pris la moindre ampleur. Donc, en pratique, la déformation à température ordinaire est limitée au glissement du plan (0001), et les forces appliquées dans presque toutes les directions du cristal provoquent une fracture fragmentée.

Ce comportement gênant lors de la déformation signifie que l'agrégat polycristallin constituant une pièce normale de béryllium n'aura pas la ductilité requise pour la construction, à moins qu'on ne prenne des précautions spéciales pour assurer une structure granulométrique permettant de tirer parti, au maximum, du glissement obtenu avant la fracture. Il s'agit donc essentiellement d'obtenir des grains suffisamment petits et de les orienter convenablement; ces exigences relatives aux grains compliquent à l'extrême la métallurgie du béryllium.

Une autre caractéristique du béryllium du commerce qui a joué un rôle important dans l'élaboration de techniques pratiques est la relation complexe liant la température et la ductilité. La figure 1 illustre la forme de cette relation que les pionniers du béryllium avaient esquissée [1]. Des recherches actuelles donnent un tableau plus détaillé: ainsi, il a été démontré [2] que le béryllium traité de façon appropriée peut avoir une ductilité

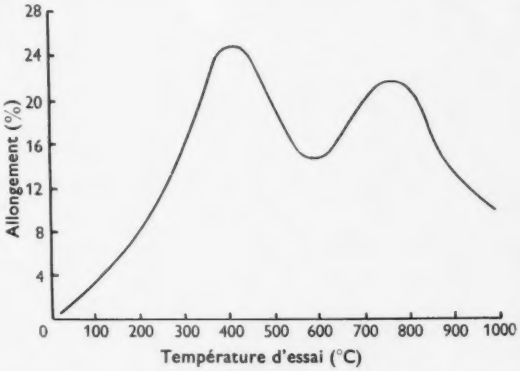


FIGURE 1 – *L'effet de la température sur la ductilité du béryllium polycristallin, mesuré par l'allongement jusqu'à la fracture pendant un essai de traction à courte durée.*

élevée au voisinage de la température de 600°, où l'on observe normalement un minimum dans la courbe ductilité/température; mais pour le moment la technique en vigueur pour obtenir le maximum de ductilité est toujours régie par la nécessité d'opérer à une température soigneusement réglée.

Le béryllium a d'autres propriétés chimiques et physiques, certaines avantageuses et d'autres pas, qui le distinguent des métaux ordinaires. Par exemple, il est remarquablement léger, son poids spécifique n'étant que de 1,85 g/cm^3, et il est certainement le matériau de construction le plus léger possible. Dans le béryllium la légèreté s'accompagne d'une résistance très élevée et, chose plus importante encore, d'une très grande rigidité; sa résistance limite atteint de 3 à 8 tonnes par cm^2 à la température ordinaire et son module d'élasticité ($30{,}5 \times 10^{11}$ dynes/cm^2) dépasse nettement celui de la plupart des métaux. La conductivité thermique du béryllium à la température ordinaire (0,385 cal cm/cm^2 sec °C) n'est surpassée que par celle de l'or, de l'argent, du cuivre et de l'aluminium, et sa chaleur spécifique (0,425 cal/g °C) est également élevée.

Du point de vue chimique le béryllium ressemble fort à l'aluminium. En soi il est extrêmement actif, mais à l'air ou à des atmosphères oxydantes à la température ordinaire il donne une pellicule mince, adhérente et étanche d'oxyde inerte, qui protège le métal de certaines attaques chimiques et lui confère une «noblesse» factice. Les caractères protecteurs de l'oxyde de béryllium (glucine) se révèlent à la résistance au brunissement ou à l'oxydation présentée par les alliages contenant du béryllium. L'argent, par exemple, devient notablement plus

FIGURE 2 – *Arasement de pièces dans une boîte à gants. Pendant que l'équipement est utilisé les opérateurs portent des masques de protection.*

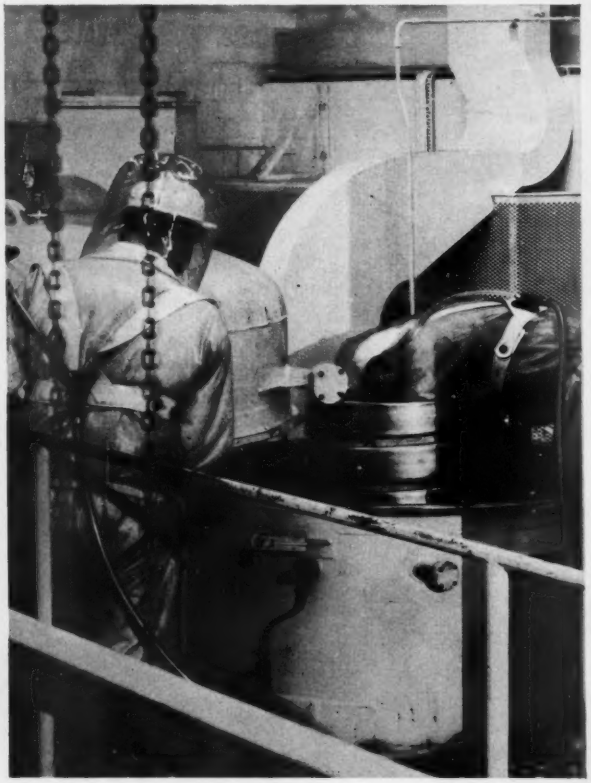


FIGURE 3 – *Le personnel d'entretien d'un four de concrétion porte des vêtements protecteurs spéciaux. (Les figures 2 et 3 sont dues à l'amabilité de la* Metals Division *d'*Imperial Chemical Industries Limited.)

résistant au brunissement si l'on y ajoute de très faibles quantités de béryllium.

Le béryllium se dissout très rapidement dans l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, mais dans l'acide nitrique le taux de l'attaque dépend de la concentration de l'acide. Dans certaines conditions la vitesse d'attaque par l'acide nitrique tombe à zéro et le métal devient passif. On explique ce phénomène par la facilité avec laquelle la pellicule protectrice de glucine se reforme dans des conditions oxydantes. La corrosion du béryllium par des solutions aqueuses neutres est très variable, en raison surtout du rôle important joué par des quantités infimes d'impuretés dans le métal ou dans le milieu corrosif et qu'on ne peut contrôler de façon précise. Par exemple, la présence d'une petite quantité d'un ion d'un métal plus noble dans la solution corrosive peut amener la piqûre du béryllium comme c'est le cas de l'aluminium. Comme la qualité du métal mis à la disposition de la recherche n'a pas toujours été régulière dans le passé, l'interprétation des essais de corrosion n'est pas souvent aisée.

Dans les conditions préconisées pour l'AGR, c'est-à-dire, de l'anhydride carbonique à 600°, le béryllium se comporte bien tant que le gaz est sec, mais dès que de la vapeur d'eau est présente le matériau est sujet à de brusques augmentations du taux de la corrosion après un temps d'arrêt. On appelle «sécession» (*breakaway*) ce phénomène qui décrit graphiquement les effets souvent catastrophiques de l'altération du taux de la corrosion.

Au-delà de 700–800°, environ, le béryllium se met à réagir avec l'air à une vitesse appréciable. Pour les procédés opérant à haute température, il est donc nécessaire de prévoir une protection contre l'oxydation, non seulement parce qu'il est difficile de manier un matériau qui forme une couche épaisse d'oxyde, mais aussi parce que la dissémination d'oxyde de béryllium dans l'atmosphère constitue une menace sérieuse contre la santé. Le béryllium fondu est extrêmement réactif

orte
lues
cal

et attaque presque toutes les matières avec lesquelles il entre en contact; on peut néanmoins le conserver dans des creusets en oxyde de béryllium.

PRÉPARATION DU BÉRYLLIUM

On extrait le béryllium du béryl (silicate de béryllium et d'aluminium) par un procédé comportant quatre phases principales:

1. Séparation de la partie du minerai contenant le béryllium.
2. Transformation en hydroxyde de béryllium.
3. Production d'un halogénure de béryllium.
4. Réduction de l'halogénure au stade de métal.

La phase de séparation comporte le traitement avec un fluorure ou un sulfate, ce qui donne un sel de béryllium soluble dans l'eau, dont on précipite l'hydroxyde au moyen d'alcali. Le choix de l'halogénure que l'on obtient à partir de l'hydroxyde dépendra de la méthode de réduction à utiliser. Pour la réduction au moyen de magnésium, méthode communément employée aux Etats-Unis, on aura besoin de fluorure de béryllium, tandis que dans un autre procédé mis au point surtout en France, reposant sur l'électrolyse de bains de sels fondus, c'est le chlorure qui sera la matière première. Ces deux procédés donnent des formes différentes de béryllium métallique; la réduction au magnésium donne un métal qui ressemble à des «cailloux» tandis que la méthode électrolytique donne des dendrites ou des copeaux.

Ni l'un ni l'autre des procédés de réduction ne fournit une «matière première» suffisamment pure pour l'usage direct; si l'on s'en sert sans purification préalable, la résistance à la corrosion du produit sera médiocre et variable. Il est donc nécessaire d'éliminer les impuretés — notamment des substances volatiles résiduaires telles que le magnésium, le sodium, et les halogénures — pour garantir que le produit final ait une résistance à la corrosion satisfaisante et que ses autres propriétés soient uniformes.

On y parvient par la fusion sous vide généralement dans un four à induction dans un creuset de glucine; on s'est aussi servi de la fusion à l'arc électrique mais à une très petite échelle. La structure des grains de la coulée de matière est telle que sa ductilité à la température ordinaire est proche de zéro, et les propriétés mécaniques à la température ordinaire obtenues après traitement ne sont pas aussi bonnes que celles de la matière produite à partir d'un matériau de départ à grain fin. Pour obtenir des propriétés optima il est donc nécessaire de transformer le lingot en une fine poudre, et de le tasser de nouveau de façon à produire un métal à grain fin. La pulvérisation s'effectue en convertissant le lingot en copeaux que l'on broie à la dimension de 74 microns. On utilise parfois des broyeurs à galets souvent contenant des billes de carbure de tungstène afin de réduire la contamination par le fer, mais si la contamination doit être maintenue au minimum les copeaux sont moulus entre les plaques de béryllium d'un broyeur à frottement.

Les méthodes utilisées pour compacter la poudre comprennent le pressage à froid des anciennes techniques de la métallurgie des poudres, suivi de concrétion, et la technique dite de concrétion sans pression. Elle consiste à remplir de poudre un moule approprié, la tasser, sans appliquer de pression, en la chauffant sous vide à une température légèrement inférieure au point de fusion. On réalise cependant un colmatage plus efficace en comprimant la poudre à des températures élevées, donc en combinant les opérations de compactage et de concrétion; bien que ceci mette les outils de compactage à rude épreuve et prenne beaucoup de temps, c'est pourtant devenu le procédé classique. L'opération est réalisée sous vide à 1 000–1 100° sous une pression appliquée allant de 3,5 à 160 kg/cm^2. La pression utilisée est dictée par des facteurs pratiques tels que le genre de moule disponible et des considérations économiques. Aux Etats-Unis on a d'abord remplacé la fonte du béryllium par la pression à chaud lorsqu'on avait besoin de grandes plaques pour des réflecteurs dans un réacteur primitif destiné à la vérification des matériaux; mais les Américains ont perfectionné cette méthode et peuvent maintenant fabriquer régulièrement des pièces ayant une surface de près d'un mètre carré et une épaisseur de plusieurs cm. Ils fabriquent également avec succès des cylindres dont le diamètre varie de 1,20 à 1,50 m et ayant la même hauteur et d'autres pièces de diverses formes dont le poids atteint environ 900 kg.

Même à l'état de métal à grain fin le béryllium n'a pas la ductilité suffisante à température ordinaire (son allongement linéaire est d'environ 3 à 5%) pour qu'on puisse le travailler à froid; d'autres opérations telles que l'extrusion, le laminage, le forgeage et d'autres techniques ordinaires peuvent être appliquées à des températures suffisamment élevées pour mettre en œuvre le glissement des plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$. En pratique les températures utiles commencent à 400°. A 400° on peut tirer parti de la première pointe de la

courbe de la ductilité en fonction de la température; la température maximum à laquelle on peut travailler va d'habitude jusqu'à 1 000–1 050°.

Quand on soumet le béryllium à l'effort mécanique les cristaux tendent à se disposer dans le sens de l'effort de telle sorte que le glissement s'effectue le plus facilement dans cette direction. Ainsi le béryllium forgé ordinaire, qui est produit par extrusion, a normalement une ductilité d'environ 30% dans le sens de la longueur. Dans le sens du laminage on a obtenu des allongements linéaires dépassant 50% pour des tôles préparées spécialement, mais dans des directions autres que celles du laminage la ductilité est beaucoup plus basse. Quand on lamine diagonalement une plaque dans deux directions on peut avoir des allongements élevés dans les deux directions, mais la ductilité dans la direction perpendiculaire au plan de la plaque est à nouveau très basse.

LA TOXICITÉ DU BÉRYLLIUM

Une des choses importantes dont il faut tenir compte quand on traite le béryllium est qu'il est très toxique. Cette toxicité se manifeste sous deux formes principales: une irritation aiguë des voies respiratoires comprenant la pneumonie chimique, et une maladie chronique des poumons, maintenant appelée «bérylliose». Comme bien d'autres métaux, le béryllium est capable de provoquer des irritations de la peau comme la dermite et les ulcères, surtout s'il pénètre dans une blessure ouverte, mais cet effet est insignifiant comparé à celui produit sur les poumons. Diverses opinions ont été émises sur la toxicité relative des divers composés du béryllium, mais sous l'angle de la santé tous les composés sont suspects. Certes, la bérylliose est encore mal connue mais on s'aperçoit déjà que relativement peu de personnes y sont susceptibles: elle semble présenter des aspects analogues à ceux d'une allergie. Un trait fort déconcertant de la maladie est qu'elle ne se déclenche que des années après que le patient a été exposé au béryllium.

Quand on travaille avec le métal ou ses composés, le danger ne provient pas du solide, car on peut le manipuler sans risque à la température ordinaire, mais de ce qu'on respire une fine poudre qui peut rester accrochée aux poumons: le taux de béryllium de l'atmosphère de travail doit donc être vérifiée rigoureusement. Des études entreprises aux Etats-Unis dès les années 1940, lorsqu'on eut reconnu le danger du béryllium, permirent de préconiser des niveaux passables (très bas) pour l'atmosphère, qui furent acceptés internationalement. Dans l'usine la concentration moyenne dans l'atmosphère, pour une journée de travail de 8 heures, ne doit pas dépasser 2 $\mu g/m^3$. De plus, même si un ouvrier n'est exposé au béryllium que pendant une brève période, en aucun cas ne peut-il être exposé à une concentration dépassant 25 $\mu g/m^3$. Aux environs d'une usine la moyenne atmosphérique mensuelle, doit rester inférieure à 0,01 $\mu g/m^3$.

Pour observer ces limites de sécurité si sévères on doit prendre beaucoup de précautions. La difficulté réside évidemment dans le fait que la pulvérisation est partie intégrante des opérations; mais à cette difficulté s'ajoute la fragilité du métal. Comme on doit opérer sans lubrifiant pour éviter la contamination, on produit forcément beaucoup de poussière de métal finement divisée lors de l'usinage. Les machines-outils et le reste de l'équipement doivent être enfermés dans des enceintes individuelles dont l'air doit être renouvelé continuellement (figure 2). Les manipulations s'effectuent avec des gants en caoutchouc à travers les parois de l'enceinte. Tous ceux qui travaillent dans l'usine portent des vêtements spéciaux et les ouvriers doivent prendre une douche avant de remettre leurs vêtements personnels. Les vêtements de travail sont lavés dans l'usine même. Si les précautions normales paraissent insuffisantes dans des cas jugés dangereux, les ouvriers portent des vêtements pressurisés (figure 3).

Tout l'air extrait de l'usine est filtré dans une cheminée de 50 mètres munie d'une rampe de filtres «absolus» avant d'être rejeté dans l'atmosphère. Dans l'usine on surveille constamment et de diverses manières les niveaux de béryllium de l'atmosphère; ce contrôle est basé essentiellement sur la prise d'un volume d'air connu à travers un papier filtre; la substance emprisonnée dans le filtre est alors analysée au moyen d'un spectrographe perfectionné capable de révéler une quantité de béryllium inférieure à 5×10^{-8}g. Avec des conditions de travail maintenues d'une façon aussi rigoureuse la contamination atmosphérique reste au-dessous des niveaux permis et le métal peut être travaillé sans danger.

ÉTUDE DU BÉRYLLIUM

L'étude du béryllium a pour but surtout de donner à ce métal une ductilité uniforme à température ordinaire et d'améliorer sa maniabilité à haute température en supprimant les minima de la courbe de la ductilité en fonction de la température.

Pour obtenir une ductilité satisfaisante à la température ordinaire on doit en premier lieu

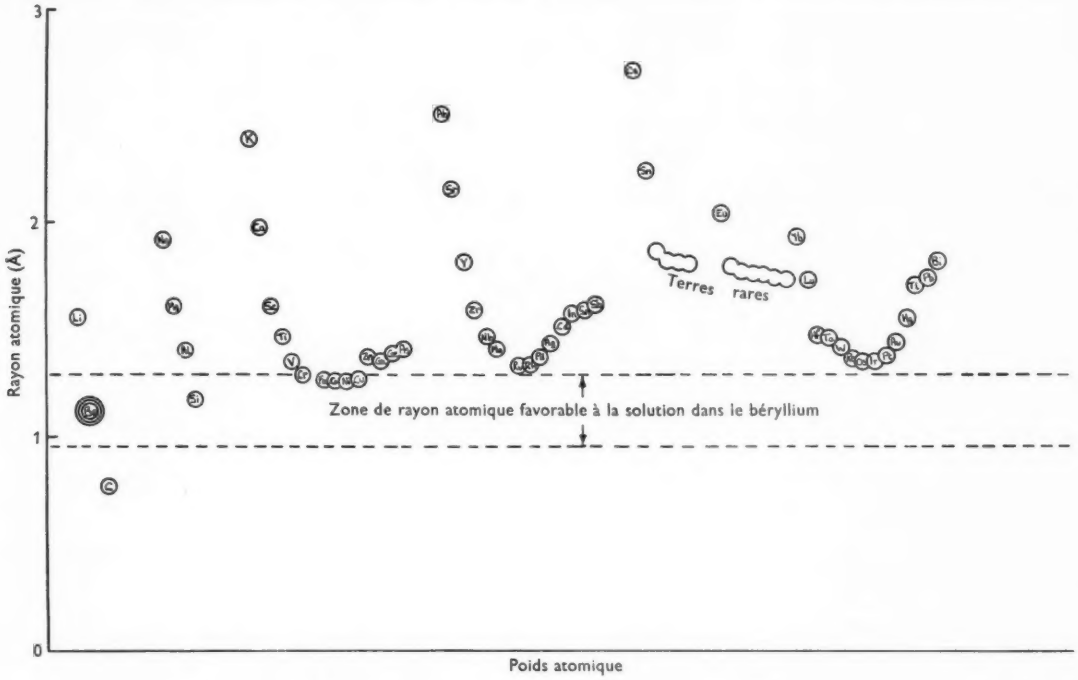


FIGURE 4 – *Rayons atomiques des éléments métalliques. Seuls le silicium, le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre appartiennent à la zone favorable à la solution dans le béryllium.*

surmonter la fracture de clivage sur le plan de base. Le comportement observé découle soit des propriétés fondamentales du béryllium, soit de ses impuretés. Si le défaut réside dans le métal, il faut supposer que les liaisons interatomiques au sein des plans sur lesquels la fracture prématurée s'opère sont beaucoup plus fortes que les forces qui les unissent entre eux, c'est-à-dire que le cristal a une structure stratifiée qui rappelle celle du graphite; il contient des liaisons partiellement dirigées et son comportement comme métal s'écarte quelque peu de l'idéal. Si cette explication est valable, la seule façon de porter remède à la situation est d'ajouter au béryllium un métal capable de former avec lui une solution solide. En changeant ainsi la structure électronique du béryllium on modifierait le caractère des liaisons unissant entre eux les cristaux, voire même la structure du réseau cristallin. Mais il se peut, au contraire, que ce soient les impuretés qui jouent un rôle prépondérant, par exemple en rehaussant la transition de température où un métal perd généralement sa ductilité pour devenir cassant, ou en formant des couches d'oxyde à la limite du grain. On peut essayer de supprimer les impuretés ou de les éliminer par un procédé de précipitation, par exemple en se basant sur une différence de solubilité en fonction de la température, ou encore en ajoutant un métal susceptible de s'allier préférentiellement avec l'impureté.

Certes, il est possible que la fragilité du béryllium à la température ordinaire soit une propriété inhérente du métal, mais on imagine difficilement la caractéristique fondamentale du béryllium qui pourrait expliquer une telle relation existant entre la ductilité et la température, et, par conséquent, on admet plus volontiers qu'il s'agit réellement d'une impureté. Une fois de plus on doit choisir entre la purification et la précipitation des impuretés, entre le traitement thermique et l'alliage.

Quand on examine les propriétés atomiques du béryllium on s'aperçoit que toute tentative en vue de modifier la structure électronique du métal risque fort d'être vouée à l'échec, car l'atome de béryllium est très petit avec un rayon atomique de 1,125 Å. Or, on constate généralement que la solubilité d'un métal dans un autre n'est appréciable que si le rayon atomique du soluté diffère seulement de 15% au maximum du rayon atomique du solvant. Par conséquent, on ne peut guère espérer un degré utile de solubilité dans la plupart des

éléments puisqu'il n'y a que peu d'éléments dont le rayon atomique se situe dans la zone favorable (figure 4). Comme le béryllium est un des métaux les plus électropositifs, il tendra plutôt à former des composés intermétalliques avec des éléments plus électronégatifs. Il y a donc peu de chance qu'on puisse dissoudre par alliage une quantité suffisante de l'élément de substitution pour modifier sensiblement le caractère électronique du métal. En fait, seuls le cuivre, le palladium, le nickel, le cobalt et l'argent ont une solubilité quelconque dans le béryllium, et, même pour ceux-là la zone de solution solide est trop étroite pour influencer efficacement la nature de base du béryllium. On a essayé de stabiliser à basse température le réseau cubique centré que le béryllium est sensé adopter au voisinage du point de fusion, en ajoutant des éléments plus intéressants pour la formation d'alliages. On aurait pu croire que vu le peu de solubilité que les métaux témoignent, cette tentative aurait peu de chance de réussir; en réalité, cependant, des recherches récentes indiquent qu'il serait vraiment possible de conserver la structure régnant aux hautes températures jusqu'au niveau de chaleur approprié pour le travail à haute température. De plus il est question de stabiliser cette structure en appliquant des pressions élevées.

Tout ce qui concerne le comportement du béryllium en fonction des impuretés risque d'être remis en question. Les méthodes de purification dont on s'occupe comprennent la distillation, l'affinage à l'iodure, l'affinage par zones, l'électrolyse et la fusion par des faisceaux électroniques. Aucune de ces méthodes n'a produit jusqu'ici un béryllium exempt de complications de fabrication et il est probable que les processus qui rendent le béryllium cassant n'exigent que des quantités minimes d'impuretés.

Si l'on décide de résoudre la question de l'impureté en la précipitant au lieu d'employer la purification, le fait que la plupart des éléments sont peu solubles dans le béryllium ne gêne en rien; au contraire, car on peut ajouter de petites quantités d'éléments d'alliage ayant une forte affinité pour les impuretés courantes sans modifier pour autant le béryllium propre. L'examen approfondi de la précipitation basée sur l'incorporation d'alliages et sur des traitements thermiques, forme une partie importante de la recherche relative au béryllium. Tour à tour on a accusé l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le fer, l'aluminium et le silicium d'être l'impureté; les recherches actuelles permettront sans doute de préciser bientôt le rôle joué par chacun de ces éléments.

Une partie de la recherche est consacrée à l'étude de la dislocation du cristal de béryllium destinée à expliquer les raisons de la fragilité à température ordinaire et à établir les mécanismes qui règlent l'influence des éléments de l'impureté sur le comportement du métal lors de la déformation.

L'AVENIR DU BÉRYLLIUM

Bien que ce soit sous l'aiguillon de la valorisation de l'énergie atomique que l'effort nécessaire pour le plein développement industriel du béryllium a été effectué, on pourrait cependant trouver de nouvelles applications pour ce métal. La construction aéronautique est son débouché naturel vu sa légèreté et sa rigidité extrêmes, et dans certaines parties des « missiles » également on pourrait employer ces mêmes qualités. D'autre part, il y a des applications plus terre à terre telles que la construction de pièces de gyroscopes qui doivent posséder une forte rigidité accompagnée de stabilité dimensionnelle, et aussi les appareils de rayons X, car, vu sa transparence aux rayons X, le béryllium est la matière idéale pour confectionner les fenêtres; c'est d'ailleurs la toute première application du béryllium métallique.

La nature du raffinage du béryllium le rend forcément cher, mais il est certain que l'augmentation de la production abaissera nettement ce prix de revient. En effet, il y a 10 ans la billette de béryllium coûtait aux Etats-Unis plus de 100 dollars la livre, mais une demande annuelle de 50 tonnes fit tomber ce prix rapidement à 47 dollars. Il serait prématuré de commenter sur les prix courants en Grande-Bretagne, mais on ne s'attend pas à ce qu'ils dépassent les prix américains actuels. Quand on compare les prix de revient il convient de tenir compte de ce que le béryllium est de loin le métal le plus léger, et le chiffre de référence utile devrait être le prix par unité de volume; vu sous cet angle, le béryllium se présente beaucoup mieux. De plus, l'exploitation industrielle en grand provoquera une réduction de prix encore plus considérable que celle qu'on a déjà vue.

BIBLIOGRAPHIE

[1] KAUFMANN, A. R., GORDON, P. et LILLIE, D. W. *Trans. Amer. Soc. Metals*, **42**, 786, 1950.

[2] BROWN, A. B., MORROW, F. et MARTIN, A. J. *Nature, Lond.*, **187**, 494, 1960.

Le transport des substances organiques chez les plantes

par A. L. KURSANOV

Bien qu'il ait été établi depuis longtemps que le xylème et le phloème sont les milieux par lesquels s'effectuent les transports des substances organiques chez les végétaux, les mécanismes qui sont en cause restent encore obscurs. Dans cet article, l'auteur passe en revue les connaissances actuelles et leurs interprétations théoriques, en se référant particulièrement aux recherches effectuées en Russie récemment.

L'ancienne théorie selon laquelle les substances sont transportées chez les plantes par les cellules du xylème et du phloème reste indiscutée de nos jours, mais de nombreux problèmes surgissent lors de la considération de la nature des mouvements et en particulier de celle du courant descendant. Au cours de ces dix dernières années de nombreux faits de valeur ont été établis à l'aide des indicateurs radio-actifs, mais il reste dans ce domaine deux théories qui s'affrontent. Selon la première, proposée par E. Münch en 1932 [1], la solution s'écoulant dans les cellules libériennes transporte passivement vers le bas les produits de l'assimilation, la force motrice nécessaire résultant de la différence de turgescence entre les deux extrémités du système. Selon la seconde théorie, il n'y a pas un écoulement en masse de la solution, mais un mouvement activé de molécules. L'énergie nécessaire est supposée fournie par le métabolisme des cellules libériennes ou des cellules compagnes.

Aucune des théories n'a jusqu'ici de preuve décisive en sa faveur. Le meilleur argument, selon moi, en faveur de la première résulte du travail de T. E. Mittler [2] et de K. Mothes et L. Engelbrecht [3]. Ils ont montré qu'après qu'une cellule libérienne a été piquée par un puceron, elle continue à exsuder une solution de saccharose pendant une longue période, si bien que l'exsudat dépasse des milliers de fois le volume et la teneur en saccharose d'une seule cellule libérienne. Cela peut être un dérèglement pathologique d'un système normal, mais cela suggère néanmoins que le libre écoulement d'une solution de saccharose est possible à travers toute la série des cellules libériennes.

L'hypothèse de l'écoulement en masse se heurte à un certain nombre de difficultés. Les examens cytologiques ne permettent pas de mettre en évidence des canalicules de communication (plasmodesmata) qui permettraient l'écoulement continu d'une solution d'une cellule libérienne à une autre. De plus, si de tels canaux existaient, ils doivent être si fins que la résistance à l'écoulement serait bien plus élevée que celle qui est compatible avec les vitesses d'écoulement indiquées par les isotopes. Une autre difficulté c'est que des matériaux peuvent se déplacer simultanément à des vitesses différentes [4, 5, 6] et même dans des directions opposées [7].

Pour ces raisons nous devons nous retourner vers la théorie du transport par activation, mais on ne voit pas encore clairement comment est utilisée l'énergie du métabolisme. Des études effectuées par M. N. Zaprometov en 1949 [8, 9] ont montré que les acides aminés d'une solution gagnent par l'intermédiaire des sections des tiges les épis de blé dans des proportions de 50 à 100 fois plus élevées que celles compatibles avec un transport qui serait dû au courant créé par la transpiration.

M. V. Turkina [10] utilisant le ^{14}C a montré en 1954 que la principale substance transportée dans les tissus conducteurs de la betterave à sucre est le saccharose; un résultat analogue a déjà été rapporté par L. P. Vernon et S. Aronoff [11] pour le soja (*Glycine soja*). Des résultats ultérieurs ont indiqué que les racines de la betterave à sucre ne peuvent pas synthétiser le saccharose [12, 13], mais qu'elles le reçoivent tel quel des feuilles.

La prédominance du saccharose comme substance de transport a été depuis prouvée pour beaucoup d'autres espèces. Cela est particulièrement évident dans des expériences que j'ai effectuées avec M. K. Chailakhyan [14] à l'aide de greffes réciproques de tournesol (*Helianthus annuus*) et d'artichaut de Jérusalem (*Helianthus tuberosus*) disposées comme il est indiqué sur la figure 1.

L'artichaut forme de grandes quantités de fructosanes, depuis les plus simples jusqu'aux polymères les plus compliqués, alors que le tournesol est caractérisé par la formation d'amidon et de monosaccharides. Lorsqu'une feuille du greffon supérieur est nourrie de $^{14}CO_2$ il devient évident que les hydrates de carbone sont transportés jusqu'aux racines sous forme de saccharose indépendamment du fait qu'ils soient d'abord formés dans les feuilles de l'artichaut ou du tournesol et indépendamment du composant de la plante mixte qui se trouve traversé. La proportion élevée de ^{14}C trouvée dans le saccharose quand la dernière des différentes sections est analysée est également indiquée dans la figure 1. Le rôle du saccharose comme matériel de transport est également bien illustré dans les expériences de J. Edelman, S. I. Shibko et A. J. Keys [15]. Quand du glucose marqué au ^{14}C est absorbé par le scutellum du blé ou de l'orge, il est d'abord rapidement converti en saccharose et ce n'est qu'ensuite qu'il est véhiculé vers les pousses et les racines. Chez quelques espèces le saccharose semble remplacé par quelques galactosides analogues ou en partie par du raffinose [16, 17]. Ceci n'est pas en contradiction avec le rôle central du saccharose, et peut-être même l'étend en montrant que des résidus galactose peuvent être transportés attachés au saccharose.

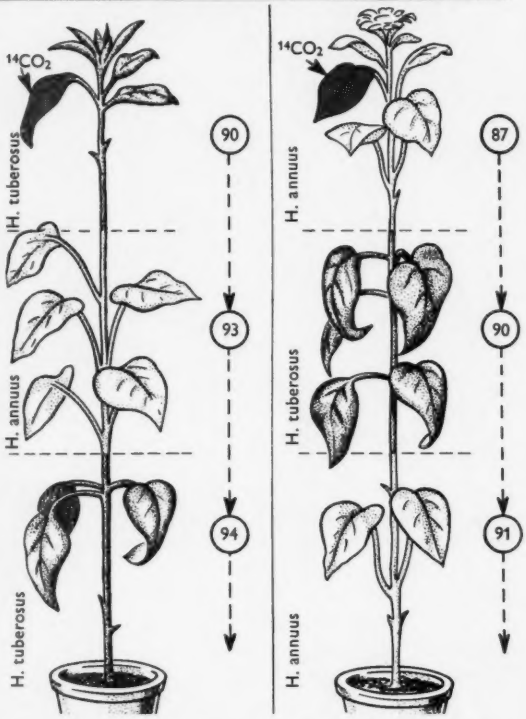


FIGURE 1 – *Greffes de tournesol et d'artichaut nourries de $^{14}CO_2$ par la feuille marquée par des hachures croisées uniquement. Les chiffres dans les cercles indiquent les pourcentages de ^{14}C total récupérés dans chaque zone sous forme de saccharose.*

Les acides aminés, les acides organiques et probablement beaucoup d'autres substances se déplacent dans le liber avec les sucres. On a effectué une étude détaillée des acides organiques et aminés dans le courant descendant. Par exemple, M. I. Brovchenko [5] a montré dans notre laboratoire que lorsqu'une feuille de rhubarbe (*Rheum* sp.) est partiellement couverte par une chambre contenant du $^{14}CO_2$ on détecte dans les vaisseaux voisins au bout de trois à quatre minutes, non seulement des sucres marqués mais aussi des acides aminés et organiques marqués (figure 2). Les acides aminés apparaissent généralement comme plus mobiles que les acides organiques, mais ce qui est le plus important c'est que les produits de

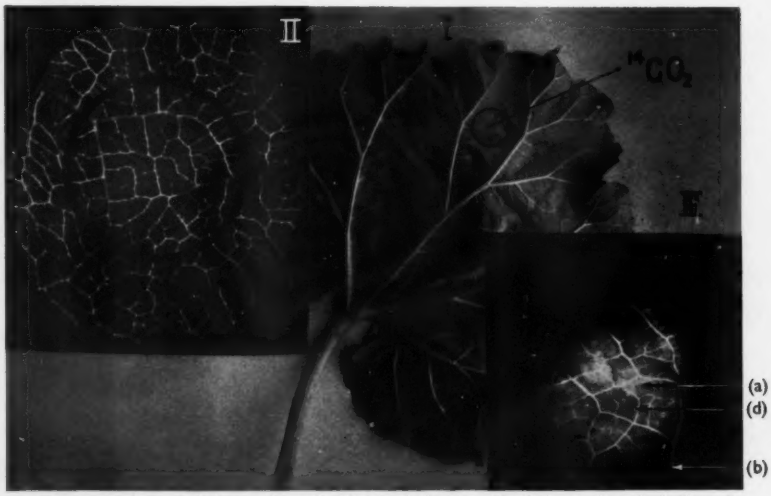


FIGURE 2 – *Face inférieure d'une feuille de rhubarbe. En I, le cercle noir indique la zone où le $^{14}CO_2$ a été introduit; II est un agrandissement montrant les petites nervures. III est une autoradiographie montrant, après quelques minutes, la distribution du ^{14}C dans le mésophylle* (a), *dans les nervures* (d) *et dans les nervures à l'extérieur de la zone d'introduction* (b).

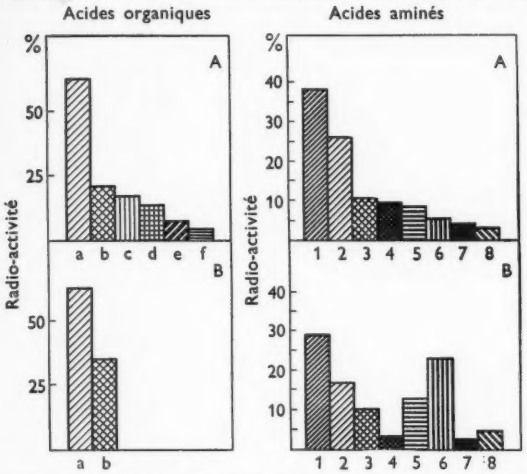


FIGURE 3 – *Distribution du ^{14}C dans une feuille de rhubarbe après alimentation d'une portion limitée avec du $^{14}CO_2$. A, ^{14}C récupéré dans le mésophylle; B, ^{14}C récupéré dans les nervures (tissus conducteurs). Les acides organiques suivants ont été étudiés:* (a) *malique,* (b) *citrique,* (c) *succinique,* (d) *fumarique,* (e) *tartarique et* (f) *oxalique. On a aussi recherché les acides aminés:* (1) *sérine,* (2) *alanine,* (3) *glycocolle,* (4) *acide aspartique,* (5) *acide glutamique,* (6) *thréonine,* (7) *acide γ-aminobutyrique, et* (8) *proline.*

l'assimilation entrent dans les tissus conducteurs dans des proportions différentes de celles dans lesquelles ils se trouvent dans les cellules où s'effectue la photosynthèse. Chez la rhubarbe les acides les plus mobiles sont les acides malique et citrique, et parmi les acides aminés les acides suivants: thréonine, sérine, alanine. D'autres, par exemple les acides succinique et fumarique ne pénètrent pas dans les tissus conducteurs ou bien ne le font que très lentement (figure 3). La composition de la solution descendante peut varier avec le stade de croissance de la plante. Au début de l'automne, les mouvements de la proline et de l'acide aspartique se ralentissent, alors que ceux de la thréonine et de la sérine restent élevés et même que celui de l'acide γ-aminobutyrique augmente. Des plantes de soja ont fourni les mêmes résultats [6]: une goutte de solution contenant des acides aminés radio-actifs a été placée sur le pétiole d'une feuille dont on avait enlevé le limbe. Les divers amino-acides furent transportés à l'intérieur de la plante à des vitesses différentes et même dans des directions différentes. Chez des plants âgés de 17 jours, la sérine, qui s'accumule rapidement dans les tissus jeunes, était particulièrement mobile, alors que la glutamine et l'asparagine se déplaçaient à peine. Chez les plantes plus âgées ces rapports étaient inversés.

La vitesse du mouvement des produits de la photosynthèse marqués au ^{14}C est apparue étonnamment élevée. Selon les résultats de M. V. Turkina, I. Dubinina [18] et de N. A. Pristupa [19] elle varie chez les graminées de 40 à 120 cm/h. Ces vitesses sont très supérieures à ce que l'on pourrait attendre d'une simple diffusion.

Nelson et Gorham ont observé des vitesses encore plus élevées pour des acides aminés qui sont transportés chez des plants de soja âgés de 20 à 24 jours à des vitesses de 370 à 1 370 cm/h et parfois même à 3 000 cm/h. Leur technique cependant expose au danger qu'une partie de la gouttelette appliquée sur la section du pétiole soit aspirée dans les vaisseaux du bois ouverts. Des expériences ultérieures [20] au cours desquelles des feuilles de soja étaient nourries de $^{14}CO_2$ ont montré qu'une petite partie des produits de l'assimilation contenant du ^{14}C se déplaçait vers les racines à plus de 5 000 cm/h et qu'elle était suivie par la masse principale se déplaçant à 100 cm/h. On peut en conclure qu'il y a deux mécanismes

TABLEAU I

Intensités de la respiration dans les faisceaux libéro-ligneux et les autres tissus.

Plante	Respiration (µl O_2 par g de tissu frais)			Auteurs
	Faisceaux libéro-ligneux	Feuilles	Pétioles (sans faisceaux)	
Betterave à sucre	572	416	100	Kursanov et Turkina, 1952
Betterave à sucre	462	232	95	Tsao-Tsung-Hsun et Liu Chin Yu, [22]
Plantago major	820	375	228	Kursanov et Turkina 1952
Plantago major	500	—	146	Willenbrink, [23]
Primula beesiana	309	—	52	Willenbrink, [23]
Heracleum mantegazzianum	230	—	32	Ziegler, 1958

différents pour le transport des produits organiques dans le liber. Même des vitesses de 100 cm/h présentent des difficultés pour la théorie de l'écoulement en masse à cause de l'extrême finesse des canalicules réunissant les cellules libériennes et des énormes pressions osmotiques qui seraient alors nécessaires.

Turkina a apporté une importante contribution à ce point de vue [21] en montrant que les tissus conducteurs de la betterave à sucre, de *Plantago* sp. et de *Caragana arborescens* ont une intensité respiratoire élevée. Ces résultats et d'autres analogues sont résumés dans le tableau I. Ziegler [24] a pu séparer les faisceaux d'*Heracleum* en xylème et phloème et montré que la respiration était très active dans les deux tissus.

Turkina et Dubinina [25] ont montré que le quotient respiratoire (CO_2/O_2) des faisceaux fibrovasculaires est voisin de l'unité, c'est-à-dire que leur respiration s'effectue principalement aux dépens des hydrates de carbone. Dans les tissus conducteurs, la cytochrome-oxidase prédomine sur les autres oxidases ce qui est une indication de la nature des stades terminaux de leur respiration.

Les analyses des extraits libériens de *Robinia pseudacacia* effectuées par H. Wanner [26] sont souvent citées comme une preuve de l'inactivité des cellules libériennes, qui, on le sait, sont également dépourvues de noyau à partir d'un certain âge. Il serait cependant peu correct d'identifier les activités enzymatiques d'un exsudat de phloème d'écorce endommagée avec l'appareil enzymatique du protoplasme lui-même. De plus, les cellules libériennes sont en relation étroite avec leurs cellules compagnes et semblent former avec elles un système métabolique unique.

TABLEAU II

Enzymes de la glycolyse et de l'oxydation dans les tissus conducteurs (Betterave à sucre)

Enzymes	Activité	Auteurs
Aldolase	+++	Pavlinova
Apyrase	++	Pavlinova
Cytochrome-oxidase ..	++++	Turkina et Dubinina
Phosphatase (acide) ..	++	Turkina et Dubinina
Phosphorylase	+	Turkina et Dubinina
α-Galactosidase	+	Pavlinova
Hexokinase..	+++	Pavlinova
Phosphohexose-isomérase ..	+	Pavlinova
Invertase	+	Turkina et Dubinina
Succino-déshydrogénase ..	++	Ziegler

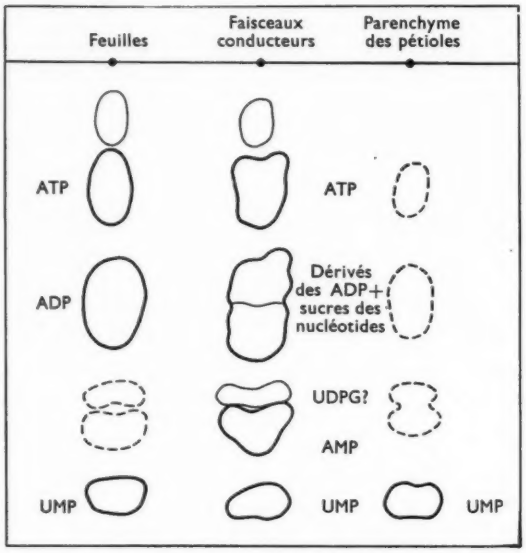


FIGURE 4 – *Les nucléotides acido-solubles dans les tissus conducteurs de la betterave à sucre: AMP adénosine-monophosphate, ADP, adénosine-diphosphate, ATP, adénosine-triphosphate, UMP, uridine-monophosphate, UDPG, uridine-diphosphate-glucose.*

Nous avons maintenant une connaissance détaillée des enzymes des faisceaux vasculaires de la betterave à sucre (Tableau II). Les faisceaux sont capables d'activer les hexoses par l'intermédiaire de l'hexokinase. La présence d'une aldolase active et de succino-déshydrogénase indique que la respiration doit s'effectuer par l'intermédiaire de la glycolyse et du cycle de Krebs. L'invertase, d'un autre côté, est presque absente et cela rend compte de la stabilité relative du saccharose dans les tissus conducteurs. Néanmoins, une partie des sucres qui se déplacent dans le liber est transformée. O. A. Pavlinova [27] a montré que du fructose marqué au ^{14}C qui se déplace le long des tissus conducteurs de la betterave à sucre est rapidement converti en saccharose également marqué dans la partie fructose ainsi que dans sa partie glucose. On n'a pas pu détecter de glucose marqué, ce qui indique une rapide isomérisation des hexoses et l'utilisation de leurs esters phosphoriques pour la synthèse du saccharose. Cette conclusion a été confirmée par la présence de quantités importantes d'uridine monophosphate et d'uridine diphosphate dans les faisceaux vasculaires. Turkina [28] utilisant des faisceaux isolés a montré que le saccharose

marqué utilisé dans la respiration est converti à l'intérieur des tissus conducteurs en un mélange d'acides comprenant les acides pyruvique, hydroxypyruvique, α-cétoglutarique, oxalacétique et glyoxylique. Ces acides cétoniques conduisent par amination et transamination à une série d'acides aminés qui ont aussi été identifiés.

Les principales transformations du saccharose se produisent donc par l'intermédiaire de la glycolyse et du cycle de Krebs, donnant naissance à de nombreux produits intermédiaires secondaires. La consommation de saccharose au cours de ces réactions est probablement faible en comparaison de la quantité totale qui passe dans le même temps dans les tissus conducteurs. Néanmoins la respiration intense des tissus conducteurs permet de conclure qu'il se forme pour cela suffisamment de liaisons phosphate labiles (ATP). Une preuve indirecte est l'activité élevée de l'hexokinase et la relative abondance des nucléotides et des composés phosphorés organiques (figure 4).

On a montré que le transport des produits organiques est retardé ou même inhibé quand les faisceaux libéro-ligneux sont intoxiqués par des inhibiteurs de la respiration tels que l'oxyde de carbone, les cyanures, le dinitrophénol, les arsenites, les azides, les iodacétates. On peut obtenir un résultat analogue en refroidissant localement le tissu conducteur jusqu'à 2 à 5°, comme l'a montré Curtis en 1919. Tout ceci suggère que le métabolisme actif des tissus conducteurs représente une condition préalable nécessaire au transport normal des substances organiques. Nelson et Gorham [6, 29] sont arrivés aux mêmes conclusions en montrant que le transport du saccharose et de certains acides aminés est inhibé par les cyanures ou par les hautes températures: alors que le mouvement du saccharose et de l'arginine par exemple cesse entièrement dans le liber endommagé, celui des monosaccharides et de l'asparagine continue. Ce dernier cas peut s'expliquer par l'entrée de la solution dans les vaisseaux du bois, possibilité qui n'est pas à exclure, vu la méthode employée.

Les principaux matériaux de transport, surtout le saccharose, ne sont pas aspirés dans les vaisseaux du bois parce que le protoplasme des cellules voisines a une plus grande affinité pour eux et les retient. Des expériences étayant cette hypothèse ont été effectuées par Turkina [30] qui a montré que les faisceaux libéro-ligneux isolés des feuilles de betterave à sucre et d'autres plantes ont une capacité pour accumuler le saccharose bien plus grande que la capacité des autres tissus. Le glucose et le glycocolle sont beaucoup moins absorbés par les faisceaux conducteurs, et l'on peut obtenir une absorption sélective du saccharose en plaçant des tissus conducteurs dans des solutions mixtes (Tableau III). Cette propriété est possédée à la fois par le liber et par le bois. L'accumulation du saccharose est fortement inhibée par les cyanures et le dinitrophénol (Tableau IV). Nous ne savons encore que peu de chose sur l'affinité des tissus conducteurs pour les autres matériaux tels que les acides aminés; mais il apparaît déjà comme plausible que la différence d'affinité est une des raisons de l'absorption sélective du saccharose et de certains acides aminés des cellules où a lieu la photosynthèse dans le système circulatoire. Cela peut aussi expliquer pourquoi les faisceaux libéro-ligneux restent

TABLEAU III

Absorption comparée du saccharose-^{14}C, glucose-^{14}C, 1-glycocol-^{14}C par les faisceaux conducteurs de la betterave à sucre, Septembre 1959. (En coups par minute par gramme de poids frais)

Substance	Activité spécifique de 1 ml de solution	Absorption (1 heure)		Rapport *a/b*
		(*a*) Faisceaux conducteurs	(*b*) Parenchyme des pétioles	
Saccharose	103 330	20 610	2 880	7,2
Glucose . .	109 800	7 450	3 980	1,8
Glycocolle	108 870	4 820	2 940	1,6

TABLEAU IV

Influence des poisons de la respiration sur l'absorption du saccharose par les faisceaux conducteurs de la betterave à sucre

Durée de l'expérience	Solution	Absorption (Coups par minute/g)	Pourcentage d'inhibition
1 heure	Saccharose	25 222	64,0
	Saccharose + KCN (10^{-3}M)	9 073	
2 heures	Saccharose	52 937	51,2
	Saccharose + 2,4 DNP (10^{-4}M)	25 860	

TABLEAU V

Influence de l'ATP sur l'écoulement des produits de l'assimilation (^{14}C) du mésophylle vers les tissus conducteurs de la betterave à sucre (Coups par minute/g)

	Juin		Septembre	
	H_2O	ATP	H_2O	ATP
Mésophylle	224 490	200 040	94 760	112 540
Faisceaux conducteurs (cm)				
3–4	2 470	3 110	300	3 450
5–6	1 300	2 170	230	1 160
7–8	720	1 130	110	740
9–10	350	870	80	280
11–12	340	530	—	—
13–14	180	320	—	—
Total entrant dans les faisceaux ..	5 360	8 130	720	5 630

riches en saccharose sur toute leur longueur alors que les tissus voisins contiennent surtout des monosaccharides.

Le transport des produits organiques à de longues distances dépend non seulement du métabolisme des tissus conducteurs mais aussi de l'activité des organes situés aux deux extrémités. Les produits de l'assimilation situés dans les cellules du mésophylle sont très rapidement déversés dans le système conducteur et habituellement indépendamment du gradient de concentration [29, 31]. Toute idée faisant intervenir la diffusion doit être abandonnée. Il faut chercher les explications par analogie avec la sécrétion glandulaire ou par le moyen d'une accumulation sélective effectuée aux dépens de l'énergie libérée par le métabolisme des tissus conducteurs eux-mêmes.

Le mécanisme de pénétration des produits de la photosynthèse dans les tissus conducteurs n'a pas été suffisamment étudié, mais il semble qu'un métabolisme actif soit une condition essentielle. Par analogie avec le passage des principes nutritifs à travers les parois de l'intestin, le passage des sucres des cellules où s'effectue la photosynthèse dans les tissus conducteurs est souvent considéré comme dépendant de phosphorylations. Il n'y a à ce jour que peu de preuves directes de cette hypothèse et je rappellerai ici quelques expériences récentes réalisées dans notre laboratoire par Brovchenko. Il a trouvé que lorsque l'on enrichit des feuilles de betterave à sucre avec de l'adénosine triphosphate (ATP) on provoque une accélération perceptible de la libération de produits de l'assimilation dans les tissus conducteurs après avoir nourri les feuilles pendant cinq minutes avec du $^{14}CO_2$, ainsi qu'un mouvement plus rapide vers les racines (Tableau v). Les observations ont été faites à l'obscurité pendant 25 minutes, c'est-à-dire, dans des conditions qui excluent une formation photosynthétique d'ATP.

Les mouvements des substances organiques à travers la plante sont apparemment très compliqués; la composition et la direction des courants de substances varient de façon considérable pour une quantité de raisons. En 1953, N. A. Pristupa a obtenu des autoradiographies de plants de courges âgés de 22 jours qui montrent que la majeure partie des produits de l'assimilation marqués par le ^{14}C formés dans les feuilles se dirige vers les racines. Dans des expériences

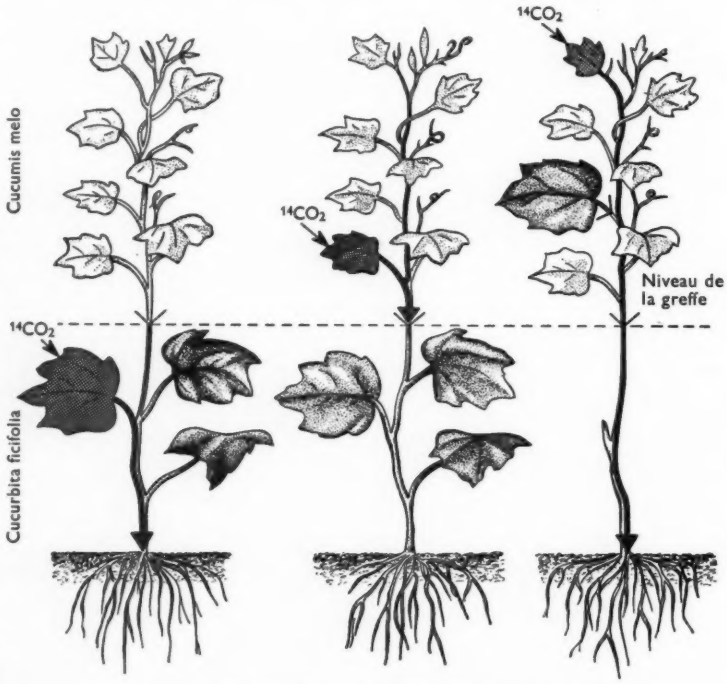


FIGURE 5 – *Greffe de* Cucumis melo *sur* Cucurbita ficifolia.

ultérieures [19] on a trouvé que 50% avait atteint les racines et était en partie retourné vers les organes aériens dans le courant créé par la transpiration, après avoir changé de forme. Ceci fit naître l'idée de l'existence d'un cycle des matières organiques chez les plantes. Le mouvement préférentiel des produits de l'assimilation vers les racines a été confirmé par d'autres chercheurs, travaillant avec des plantes annuelles jusqu'à leur floraison; quand la plante vieillit la distribution des produits de l'assimilation change. Ceci a été démontré avec des plants de soja [32]. Utilisant du $^{14}CO_2$ on a trouvé que les feuilles adultes approvisionnent des zones ou des organes spécifiques. Les feuilles inférieures envoient leurs produits principalement vers les racines, mais quand les fruits se développent, des feuilles de plus en plus nombreuses leur envoient leurs produits et à la fin même les feuilles inférieures se comportent ainsi et cessent presque entièrement de nourrir les racines. A ce stade, la plante ne réagit plus aux fumures, car ses racines ne peuvent plus former suffisamment d'accepteurs d'ions.

Les feuilles jeunes qui n'ont pas terminé leur développement sont capables de photosynthèse, mais elles n'envoient pas leurs produits aux autres parties de la plante. Au contraire, elles continuent à recevoir pendant longtemps des produits des feuilles adultes voisines. Les échanges entre feuilles adultes situées à différents niveaux cessent et il n'est pas possible d'amener un courant de produits vers une feuille adulte même en la soumettant à une longue obscurité.

Des études récentes avec des plants de tabac [33] ont aussi montré que les produits de l'assimilation marqués au ^{14}C continuent à passer des feuilles adultes vers les jeunes feuilles pendant une longue période. A la fin de sa période de croissance, une feuille «exporte» et reçoit simultanément; puis les exportations deviennent prédominantes. A ce stade, il est possible que le courant vers les feuilles jeunes chemine par le xylème, une partie des assimilats ayant passé du liber dans le bois.

La distribution des produits de l'assimilation est encore bien plus complexe que ne le suggèrent ces expériences. De Stigter [34] a montré que l'on ne peut greffer de melon (*Cucumis melo*) sur *Cucurbita ficifolia* que si quelques feuilles sont laissées sur le porte-greffe, car les feuilles du greffon ne nourrissent pas du tout les racines étrangères. Il suffit de greffer une seule feuille de l'espèce du porte-greffe au sommet du greffon pour que toutes les feuilles du greffon envoient des produits assimilés dans le porte-greffe (figure 5).

BIBLIOGRAPHIE

[1] MÜNCH, E. «Die Stoffbewegungen in der Pflanze.» Iéna. 1932.
[2] MITTLER, T. E. *Nature, Lond.*, **172**, 207, 1953.
[3] MOTHES, K. et ENGELBRECHT, L. *Proc. All-Union Bot. Congr.*, Léningrad. 1957.
[4] BIDDULF, O. et CORY, R. *Plant Physiol.*, **32**, 609, 1957.
[5] KURSANOV, A. L., BROVCHENKO, M. I. et PARIISKAYA, A. Физиол. Растении, **6**, 527, 1959.
[6] NELSON, C. D. et GORHAM, P. R. *Canad. J. Bot.*, **37**, 431, 1959.
[7] CHEN, S. L. *Amer. J. Bot.*, **38**, 203, 1951.
[8] KURSANOV, A. L. et ZAPROMETOV, M. N. Докл. Акад. Наук, C.C.C.P., **68**, 1113, 1949.
[9] *Idem. Ibid.*, **69**, 89, 1949.
[10] KURSANOV, A. L. et TURKINA, M. V, *Ibid.*, **95**, 885, 1954.
[11] VERNON, L. P. et ARONOFF, S. *Arch. Biochem. Biophys.*, **36**, 383, 1952.
[12] KURSANOV, A. L. et PAVLINOVA, O. A. Биохимия, **17**, 446, 1952.
[13] PAVLINOVA, O. A. *Ibid.*, **19**, 364, 1954.
[14] KURSANOV, A. L., CHAILAKHYAN, M. K., PAVLINOVA, O. A., TURKINA, M. V. et BROVCHENKO, M. I. Физиол. Растении, **5**, 3, 1958.
[15] EDELMAN, J., SHIBKO, S. I. et KEYS, A. J. *J. exp. Bot.*, **10**, 178, 1959.
[16] ZIMMERMAN, M. H. *Plant Physiol.*, **33**, 213, 1958.
[17] PRISTUPA, P. A. Физиол. Растении, **6**, 30, 1949.
[18] KURSANOV, A. L., TURKINA, M. V. et DUBININA, I. Докл. Акад. Наук, C.C.C.P., **93**, 1115, 1953.
[19] KURSANOV, A. L. et PRISTUPA, N. A. Физиол. Растении, **4**, 417, 1957.
[20] NELSON, C. D., PERKINS, H. J. et GORHAM, P. R. *Canad. J. Bot.*, **37**, 1181, 1959.
[21] KURSANOV, A. L. et TURKINA, M. V. Докл. Акад. Наук, C.C.C.P., **84**, 1073,1952.
[22] TSAO TSUNG HSUN et LIU CHIN YU. *Acta Bot. Sin.*, **6**, 2699, 1957.
[23] WILLENBRINK, J. *Planta*, **48**, 3, 1957.
[24] ZIEGLER, H. *Ibid.*, **51**, 186, 1958.
[25] TURKINA, M. V. et DUBININA, I. Докл. Акад. Наук, C.C.C.P., **95**, 199, 1954.
[26] WANNER, H. *Ber. schweiz. bot. Ges.*, **63**, 201, 1953.
[27] PAVLINOVA, O. A. Физиол. Растении, **2**, 378, 1955.
[28] TURKINA, M. V. *Ibid.*, **6**, 709, 1959.
[29] NELSON, C. D. et GORHAM, P. R. *Canad. J. Bot.*, **35**, 703, 1957.
[30] TURKINA, M. V. Биохимия, **19**, 357, 1954.
[31] ZIEGLER, H. *Planta*, **47**, 447, 1956.
[32] BELIKOV, I. F. Физиол. Растении, **2**, 354, 1955.
[33] JONES, H., MARTIN, R. et PORK, H. K. *Ann. Bot. Lond., N.S.*, **23**, 493, 1959.
[34] DE STIGTER, H. C. M. *Proc. IX Inter. Bot. Congr.*, **2**, 90, 1959.

La polarographie

par G. C. BARKER et G. W. C. MILNER

Le phénomène de diffusion auprès d'une électrode stationnaire est mal défini. L'étude des variations de courant provoquées par un changement du potentiel d'électrode ne permet aucune conclusion sûre. On évite toutes les difficultés par l'emploi d'une électrode à goutte de mercure. C'est le principe d'une méthode analytique, dite polarographie, qui est très rapide, et permet de doser des traces de corps réductibles ou oxydables.

Si l'on maintient une certaine différence de potentiel entre deux électrodes qui plongent dans une solution de composés réductibles ou oxydables, il y a normalement des réactions sur ces électrodes: la cathode donne des électrons à des ions ou molécules en solution et l'anode en reçoit; un courant traverse la cellule. Son intensité dépend de la composition de la solution et de la tension appliquée. L'étude de la relation entre tension et courant donne certaines indications sur la composition de la solution. Ces indications sont purement qualitatives avec une cellule simple. Les courbes intensité/tension ne sont pas reproductibles, à cause de l'accumulation des produits d'électrolyse au voisinage des électrodes ou sur celles-ci, et parce que le courant dépend de la diffusion, et par suite des courants de convection dans la solution. La technique polarographique décrite pour la première fois en 1922 par J. Heyrovsky, tourne ces difficultés par l'emploi d'une électrode à goutte de mercure et d'un électrolyte de support; le courant augmente alors par paliers en fonction de la tension appliquée aux électrodes; s'il y a en solution plusieurs produits oxydables ou réducteurs, la courbe intensité/tension permettra d'identifier les différents constituants et de les doser.

TECHNIQUE

L'électrode à goutte est constituée en général par un tube capillaire d'une certaine longueur (diamètre voisin de 0,05 mm) réuni à un réservoir de mercure par un tube en matière plastique. Les gouttelettes s'en échappent régulièrement, à des intervalles de temps de 3–6 secondes. Ceci constitue normalement la cathode de la cellule polarographique; comme anode, on utilise d'habitude une large nappe de mercure (figure 1). On évite de cette façon la contamination de la surface de l'électrode, constamment renouvelée, par les produits de réaction. Comme la réduction des ions hydrogène ne se fait que difficilement sur une surface de mercure, on peut travailler en solution acide.

Pour faire comprendre le principe de la méthode, supposons que les électrodes soient immergées dans une solution contenant quelques milligrammes de chlorure de cadmium par litre. Les ions cadmium voisins de la cathode sont réduits à l'état métallique lorsque le potentiel de la cathode est inférieur à celui de l'anode d'environ 1,0 V. Le cadmium métallique se dissout dans le mercure, en formant un amalgame, éliminé lorsque la goutte tombe. Lors de la réduction cathodique, les ions cadmium ont cédé leur charge: un courant circule entre les électrodes, et il se forme une quantité équivalente de chlorure mercureux à l'anode. L'élimination des ions cadmium au voisinage de la goutte de mercure produit un gradient de concentration sphérique dans cette région, et par suite les ions cadmium tendent à diffuser vers la cathode. A tout instant le flux radial des ions cadmium à la surface de la goutte de mercure dépend du gradient de concentration, mais dans le cas d'une solution diluée, il peut dépendre aussi d'une électromigration due à des gradients de potentiel au sein de la solution. On cherche à l'éviter en polarographie, et on la supprime par addition massive d'un sel indifférent, appelé électrolyte de support. Le courant ne dépend plus que du phénomène de diffusion.

Si au lieu de maintenir la tension constante, on la fait croître lentement, aucun courant ne passe tant qu'elle n'a pas atteint la valeur nécessaire à la réduction des ions cadmium. Une fois cette valeur atteinte, la réduction commence et la concentration des ions cadmium en solution à la surface de l'électrode tombe à une valeur négligeable. Comme il y a une relation simple entre le courant et la vitesse d'arrivée des ions cadmium à la surface de l'électrode et que cette vitesse est proportionnelle au gradient de concentration, l'intensité augmente rapidement jusqu'à une valeur qui n'est plus modifiée par augmentation consécutive

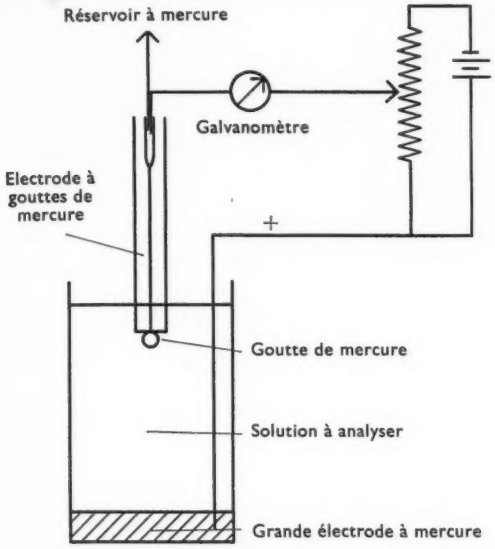


FIGURE 1 – *Schéma d'une cellule polarographique.*

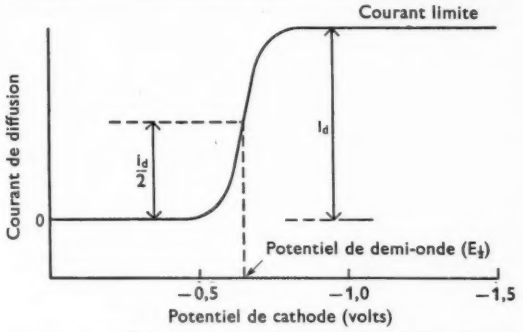


FIGURE 2 – *Polarogramme théorique de la solution d'un sel de cadmium.*

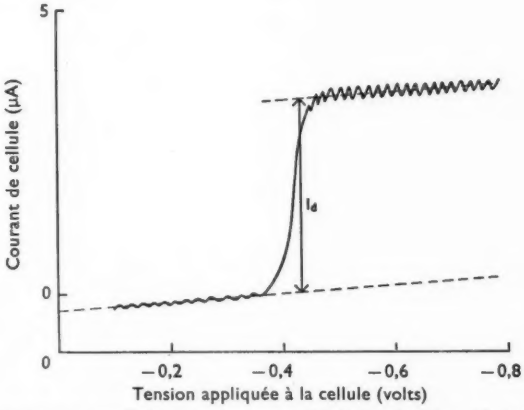


FIGURE 3 – *Polarogramme caractéristique de l'ion plomb dans une solution de chlorure de potassium.*

de la tension (figure 2). On appelle cette limite courant de diffusion limite (i_d) et si c'est de la diffusion que dépend le phénomène de réduction, ce courant est proportionnel à la concentration des composés réductibles en solution; c'est le principe de l'application de la polarographie à l'analyse quantitative. Le courant limite varie un peu pendant la vie de la goutte de mercure, parce que ses dimensions augmentent, et on ne mesure normalement que sa valeur moyenne. Celle-ci dépend de facteurs comme le coefficient de diffusion du composé réductible, la vitesse d'écoulement du mercure, et la «durée de chute», et on comprend bien l'influence respective de chacun de ces facteurs [1, 2]. On les maintient en général constants dans la pratique polarographique, et on mesure une concentration en ajoutant une quantité connue du composé, et en étudiant l'effet de cette addition sur le courant limite de diffusion.

On appelle «onde polarographique» (figure 2) la courbe intensité/tension relative à une réaction d'électrode, et le potentiel (par rapport à une électrode de référence convenable) de l'électrode à goutte, correspondant au point où le courant de diffusion a la moitié de sa valeur limite, s'appelle le «potentiel de demi-onde» ($E_{\frac{1}{2}}$). Pour un électrolyte de support donné ce potentiel est caractéristique de l'ion qui est réduit, et indépendant de sa concentration. Sa connaissance a donc une très grande importance en analyse polarographique qualitative.

PRODUCTION ET INTERPRÉTATION DES POLAROGRAMMES

L'équipement fondamental nécessaire au tracé des courbes intensité/tension est simple, et consiste en un potentiomètre variable, destiné à fournir la tension polarisante, et en un galvanomètre ou un microampèremètre sensible pour mesurer le courant. On voit le circuit fondamental sur la figure 1. Pour faire un travail expérimental important, toutefois, il vaut mieux un équipement plus automatique; on utilise un potentiomètre entraîné par un moteur, et le courant est enregistré photographiquement ou par un enregistreur à plume. On voit sur la figure 3 une courbe intensité/tension caractéristique, tel qu'en donne ce genre d'instrument; il s'agit d'une solution de 1 mg de sel de plomb dissous dans 10 cm³ de chlorure de potassium 0,1N. On remarquera qu'un courant très faible, le courant résiduel, traverse la cellule même avant qu'on ait atteint le potentiel de réduction des ions plomb. Ce courant est associé à la formation d'une double couche

ionique à l'interface entre la solution et la goutte de mercure qui tombe. On ne peut le réduire à zéro et on procède à une correction graphique, indiquée sur la figure 3. On remarque aussi sur le polarogramme les petites variations de courant dues à la croissance et à la chute des gouttes de mercure.

ÉLECTROLYTE DE SUPPORT

Le choix d'un électrolyte de support dépend de plusieurs facteurs; le plus important à envisager est le potentiel de réduction du cation de cet électrolyte. Il doit être nettement plus négatif que le potentiel de demi-onde des ions à doser. On emploie souvent les sels de potassium, sodium et ammonium dans le dosage des métaux ordinaires. On peut utiliser les sels de tétraméthylammonium pour le dosage du sodium et du potassium. L'anion de l'électrolyte de support a aussi son importance, car la méthode polarographique ne donne pas toute satisfaction dans l'étude des réductions dont le potentiel de demi-onde approche ou dépasse le potentiel où se produit la dissolution anodique de l'électrode de mercure.

Si l'on veut doser dans la même solution deux ou plusieurs ions, il faut choisir soigneusement l'électrolyte de support, de façon qu'il y ait un écart d'au moins 150 mV entre les potentiels $E_{\frac{1}{2}}$ des diverses ondes; autrement elles ont tendance à se confondre, et on ne peut mesurer avec précision leurs hauteurs individuelles.

Souvent le courant de diffusion n'augmente pas d'une façon régulière jusqu'à sa valeur limite, comme sur les figures 2 et 3, et on observe un maximum aigu au début du plateau. Ces maxima d'une onde polarographique gênent sérieusement la mesure de l'ordonnée; on les supprime en général par addition à la solution d'une petite quantité d'un corps tensio-actif.

COURANTS CINÉTIQUES ET CATALYTIQUES

Nous avons jusqu'à présent limité la discussion aux courants de diffusion provenant de réductions électrochimiques simples. Cependant dans certains cas, un phénomène purement chimique, antérieur ou consécutif à la réduction électrochimique peut modifier le polarogramme. C'est ce qui se passe dans la réduction de certains aldoses et acides organiques. Dans le premier cas, la transformation tautomérique du cycle en chaîne ouverte précède la réduction, et c'est de la cinétique de cette réaction purement chimique que dépend le courant de diffusion. Une telle transformation ne peut être détectée que par des méthodes polarographiques. De même, dans la réduction des acides organiques — comme l'acide pyruvique, un bon exemple — seule est facilement réduite la forme non dissociée de l'acide; là encore c'est la vitesse du phénomène chimique qui détermine le courant.

D'autres réactions peuvent produire des courants catalytiques comme, par exemple, la décomposition de l'eau oxygénée catalysée par le fer. La réduction des ions ferriques à l'électrode à goutte produit des ions ferreux. En présence d'eau oxygénée, ces ions ferreux repassent chimiquement à l'état ferrique alors qu'ils se trouvent encore au voisinage de l'électrode, et peuvent être de nouveau réduits sur celle-ci. Le courant supplémentaire dû à la présence d'eau oxygénée s'appelle courant catalytique, et l'étude de ce courant conduit à une mesure de la constante de vitesse de la réaction chimique dont le résultat concorde passablement bien avec celui des autres méthodes. Les protéines en solution ammoniacale donnent lieu à un autre genre de courant catalytique: il provient alors d'un dégagement d'oxygène catalysé par la protéine en solution.

APPLICATIONS DE LA POLAROGRAPHIE CLASSIQUE

Les domaines d'application de cette technique sont nombreux. Le plus important est la chimie analytique. La méthode est utilisable dans les limites de concentration de 10^{-2} à 10^{-5} M. Le courant résiduel ne permet pas des solutions plus diluées. On peut mesurer des concentrations de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} M avec une précision viosine de $\pm 2\%$. La méthode polarographique convient bien au dosage des éléments présents à l'état de traces, qui s'effectue avec une précision et une reproductibilité très suffisantes. De plus, l'analyse complète demande bien moins de temps qu'avec une méthode chimique, car on peut très souvent se dispenser des longs traitements chimiques de l'échantillon. L'équation personnelle joue un rôle moindre que dans la plupart des autres méthodes analytiques, surtout avec l'enregistrement automatique des polarogrammes. Ceux-ci seront interprétés de la même façon par différents chercheurs, et on peut vérifier le résultat à tout instant, puisque l'on garde un enregistrement permanent. On en réalisera immédiatement les avantages dans les analyses de routine.

ANALYSE MÉTALLURGIQUE ET MINÉRALE

On emploie très souvent la polarographie en

analyse métallurgique. On dose ainsi des traces de Cu, Pb, Sn, Cd, Ni, Zn, et d'autres éléments dans un très grand nombre de produits ferreux et non ferreux. Le plus souvent, il suffit de dissoudre l'échantillon dans un acide minéral; mais il faut parfois trouver un moyen d'éviter l'effet perturbateur d'un constituant facilement réductible, présent en quantité notable dans l'échantillon. Le moyen le plus simple d'annuler ce genre d'interférence est de changer la valence de l'élément perturbateur ou d'ajouter un réactif qui le dissimule à l'état de complexe stable. La formation d'un complexe stable abaisse les ondes polarimétriques vers des potentiels plus négatifs. On trouvera un exemple d'application de cette technique dans le dosage du plomb et du nickel dans les alliages de cuivre. On peut facilement dissoudre ceux-ci dans l'acide chlorhydrique, mais malheureusement, une grande onde apparaît sur le polarogramme de la solution; elle est due à réduction des ions cuivre qui précède celle des ions plomb et nickel. On peut cependant doser complètement le plomb et le nickel par polarographie sans difficulté en alcalinisant la solution, et en ajoutant du cyanure, qui donne un complexe avec les ions cuivre et zinc.

Les emplois de la polarographie en analyse minérale sont très nombreux: dosages de divers constituants dans les minerais, les minéraux, les roches et les eaux, les préparations organiques, les pigments, les colorants comestibles, les combustibles pour avions à réaction et dans des produits biologiques comme les plantes et les sols. On trouvera des détails supplémentaires sur les méthodes propres à ces domaines analytiques spéciaux dans les traités de polarographie [1, 2].

En polarographie, on n'est pas limité au dosage des ions qui subissent une oxydation ou une réduction à l'électrode à gouttes. Parmi les éléments ni réductibles ni oxydables, il y a le thorium, le zirconium, le hafnium et le tantale. On peut doser au moins deux d'entre eux par des méthodes indirectes. On peut précipiter le thorium et le zirconium par l'acide métanitrobenzoïque, et après filtration et redissolution du précipité dans un acide minéral, connaître indirectement leur concentration au moyen de l'onde polarographique du groupement nitro.

ANALYSE ORGANIQUE

L'emploi du polarographe n'est pas aussi universel en analyse organique qu'en analyse minérale. Si bien des composés organiques sont réductibles à l'électrode à gouttes, il s'agit là souvent de phénomènes irréversibles, et les ondes polarographiques correspondantes n'atteignent qu'assez lentement leur maximum. En général, on ne peut pas mesurer l'amplitude de ces ondes aussi facilement qu'en polarographie minérale. De plus, les ions hydrogène interviennent souvent dans la réduction des composés organiques; leur concentration doit être maintenue soigneusement constante. Il faut encore tenir compte de la faible solubilité dans l'eau de nombreux produits organiques: on devra faire l'analyse dans des mélanges d'eau et de solvants organiques, ou avec des solutions non aqueuses. Les mélanges d'eau et d'alcool donnent fréquemment de bons résultats et parmi les solvants non aqueux, on a pu utiliser le glycol, le dioxane, la pyridine et l'alcool. Les composés organiques réduits à l'électrode à gouttes sont en général ceux qui contiennent des groupements réductibles ou des doubles liaisons conjuguées. On observe des ondes utilisables avec les aldéhydes, les cétones, les dérivés nitrés aliphatiques ou aromatiques, les azoïques, les vitamines, les stéroïdes, les composés sulfurés et les organométalliques [1, 2].

ANALYSE DES GAZ

L'oxygène est réduit à l'électrode à gouttes et donne deux ondes polarographiques de même amplitude. La première peut servir au dosage de l'oxygène dans divers matériaux, liquides, gazeux ou solides. Avec une électrode de grand diamètre, on peut doser de façon continue l'oxygène dissous dans les eaux naturelles. Le polarographe permet aussi de doser l'oxygène dans le plasma sanguin, et d'étudier la respiration et la photosynthèse sur des cellules vivantes comme les algues vertes.

EMPLOI DANS LES TITRAGES

L'électrode à gouttes permet de répérer la fin d'un titrage. Prenons comme exemple le titrage du plomb par l'ion bichromate. Le courant de diffusions produit par une tension aux bornes de 1,0 V va diminuer par addition de bichromate jusqu'au point d'équivalence, puis remonter ensuite. On prolonge les droites joignant les points expérimentaux jusqu'à leur point d'intersection qui donne le point d'équivalence (figure 4). Cette technique est applicable lorsque le composé à doser est réductible, et non le réactif, ou inversement. La courbe courant/volume ne présente pas toujours une cassure nette, à cause de la solubilité du précipité, mais ce n'est pas là une source de difficultés majeures. On utilise surtout cette technique avec des réactions de précipitation,

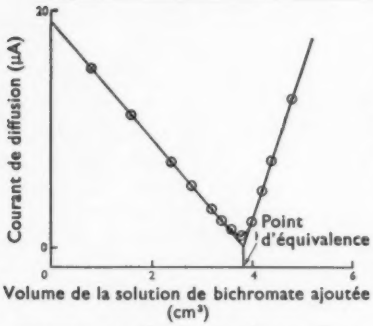


FIGURE 4 – *Courbe de titrage d'une solution de nitrate de plomb par une solution de bichromate de potassium.*

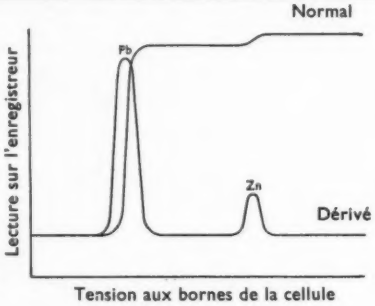


FIGURE 5 – *Polarogrammes normaux et dérivés (schématiques) d'une solution contenant des ions zinc et plomb.*

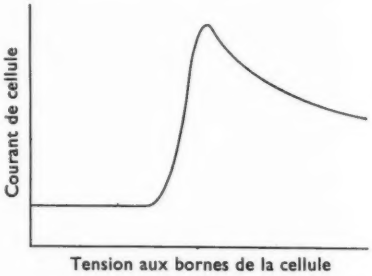


FIGURE 6 – *Courbe courant/tension en polarographie oscillographique.*

mais on l'a parfois étendue au cas de la formation d'ions complexes.

POLAROGRAMME DÉRIVÉ

Depuis une dizaine d'années, on essaye d'accroître la précision des mesures polarographiques en enregistrant la vitesse de variation du courant qui traverse la cellule quand on augmente la tension aux bornes. Ces «polarogrammes dérivés» présentent un maximum au potentiel de demi-onde. Cette technique est particulièrement utile lorsqu'il faut doser un ion réductible en présence d'un autre ion plus facile à réduire en quantité plus abondante (figure 5).

On obtient les polarogrammes dérivés par immersion dans la solution à étudier de deux électrodes à gouttes de mercure synchronisées. Il faut disposer le circuit de polarisation de ces électrodes de façon que le potentiel de l'une reste légèrement inférieur à celui de l'autre; il faut également modifier le circuit enregistreur de courant de façon qu'il mesure la différence entre les courants de diffusion aux deux électrodes. On a décrit plusieurs variantes de cette méthode [3, 4]. La plus généralement adoptée est un système utilisable avec une cellule polarographique normale, car l'usage des électrodes synchronisées présente quelques difficultés [5, 6]. En principe, cette deuxième méthode comporte simplement l'insertion d'un circuit de différenciation quelconque sur l'une des connexions électriques de la cellule polarographique. Le circuit de différenciation peut être un gros condensateur relié en série au galvanomètre ou à l'enregistreur, ou bien un circuit électronique assez complexe.

POLAROGRAPHIE EN COURANT ALTERNATIF

Avec les méthodes dont nous venons de parler, on ne peut augmenter la sensibilité du polarographe classique. On a élaboré, ces dernières années, plusieurs nouveaux modèles de polarographes qui satisfont à la demande pour plus de sensibilité avec un pouvoir de résolution plus élevé. On superpose une faible tension alternative à la tension lentement variable appliquée aux électrodes de la cellule, et on enregistre le polarogramme dérivé correspondant à la composante alternative de l'intensité. Dans le plus simple de ces appareils, on utilise une faible tension sinusoïdale, et la composante périodique du courant de cellule est la somme de deux courants sinusoïdaux, dont l'un est en relation avec la double couche ionique à la surface de l'électrode à gouttes, et l'autre provient de variations dans le courant de diffusion, produites par les petits changements rapides de tension aux bornes de la cellule. On peut utiliser la différence de phase entre ces courants pour tracer un polarogramme qui indique principalement la variation de la composante alternative du courant de diffusion en fonction de la valeur moyenne de la tension aux bornes. Ce polarogramme, qui a la même allure qu'un polarogramme obtenu de façon plus classique, met cependant en évidence des ions réductibles à une concentration sensiblement plus faible.

On peut encore augmenter la sensibilité en remplaçant la tension alternative par une tension carrée qui permet de mieux séparer la composante périodique due au courant de diffusion de celle, d'amplitude beaucoup plus grande, qui provient de la double couche ionique. Avec un polarographe à courant carré, on peut reconnaître la présence d'ions réductibles jusqu'à la concentration très basse de 4×10^{-8} M, et la sensibilité reste élevée, même en présence de grosses quantités d'ions qui perturbent le polarogramme classique [7]. Par exemple, on peut doser par

polarographie des constituants présents à l'état de traces dans les aciers, même en présence en solution d'un gros excès d'ions ferriques faciles à réduire. On a trouvé de nombreuses applications du polarographe à ondes carrées dans l'analyse des alliages métallurgiques, des eaux naturelles et usées, des aliments, des engrais et des minéraux [8].

Parmi les instruments électroniques mis au point ces dernières années, et qui donnent un degré élevé de sensibilité et de résolution, il faut encore citer le polarographe à impulsions [9]. On applique de petites pulsations rectangulaires de tension (durée 0,04 sec) aux bornes de la cellule. Chaque impulsion est appliquée à un instant bien déterminé de la vie de la goutte. Elle se superpose à une tension continue en lente variation, comme dans le polarographe classique. On utilise des circuits électroniques pour mesurer les variations de courant de diffusion produites par les impulsions. Cet appareil est nettement plus sensible que le polarographe à ondes carrées, particulièrement pour doser les composés réduits d'une façon irréversible, comme l'oxygène, l'eau oxygénée, et de nombreux corps organiques. Il a de nombreuses applications en chimie minérale et organique.

POLAROGRAPHIE AVEC UN OSCILLOGRAPHE

Ces dernières années, on a également mis au point un appareil qui dessine un polarogramme de forme plutôt inhabituelle sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques [10]. Aux bornes de la cellule est appliquée une tension qui se met à varier rapidement à un instant déterminé proche de la fin de la vie de la goutte de mercure. On peut ainsi limiter à la durée de vie d'une seule goutte l'exploration de toute ou partie de la variation de potentiel de l'électrode à gouttes. On observe sur l'écran du tube à rayons cathodiques un polarogramme presque continu. Avec cet appareil, le courant de diffusion dû à une réduction simple augmente rapidement jusqu'à sa valeur maxima pour un potentiel voisin du potentiel normal de demi-onde, puis s'annule lentement tandis que le potentiel de cathode devient encore plus négatif (figure 6).

La polarographie oscillographique permet des dosages très rapides et presque aussi précis que la méthode classique. Le degré de résolution est très élevé et on peut éviter dans une grande mesure les perturbations dues à un constituant important facilement réductible. Pour cela, on porte l'électrode à gouttes avant le commencement du balayage de tension, à un potentiel un peu plus négatif que le potentiel de demi-onde correspondant à la réduction de l'ion perturbateur. Dans les cas favorables, on peut doser des ions réducteurs jusqu'à une concentration voisine de 5×10^{-7} M. Ce modèle d'appareil, le polarographe oscillographique à balayage unique, sert aux analyses courantes dans de nombreux laboratoires.

Dans cet appareil, comme dans d'autres appareils modernes, on a amélioré le fonctionnement en utilisant largement des circuits électroniques mais pour le moment, son emploi est moins sûr que celui des appareils classiques. Une fois ce défaut corrigé — et la solution est en vue, grâce aux derniers résultats du domaine des semi-conducteurs — ces instruments pourront jouer un rôle important dans le développement ultérieur de la polarographie comme méthode analytique. Il paraît aussi vraisemblable que certains appareils permettront d'éclaircir des problèmes fondamentaux, comme celui du mécanisme des phénomènes d'électrodes sur le mercure, ou sur d'autres électrodes.

RÉFÉRENCES

[1] MILNER, G. W. C. «The Principles and Applications of Polarography». Longmans, Green & Co., Londres. 1957.

[2] KOLTHOFF, I. M. et LINGANE, J. J. «Polarography» (2e édition). Interscience Publishers, New-York. 1952.

[3] HEYROVSKY, J. *Analyt. chim. Acta.* **2**, 537, 1948.

[4] AIREY, L. et SMALES, A. A. *Analyst*, **75**, 287, 1950.

[5] VOGEL, J. et RIHA, J. *J. Chim. phys.*, **47**, 5, 1950.

[6] LEVEQUE, M. P. et ROTH, F. *Ibid.*, **46**, 480, 1949.

[7] BARKER, G. C. *Analyt. chim. Acta*, **18**, 118, 1958.

[8] MILNER, G. W. C. *Proc. Congr. Mod. Analyt. Chem.*, St. Andrews, 1957.

[9] BARKER, G. C. et GARDNER, A. W. A.E.R.E. *Rep.* C/R 2297. 1958.

[10] DAVIS, H. M. et SEABORN, J. E. *Electron. Engng*, **25**, 314, 1953.

Problèmes de croissance et de dépôt du calcium dans les coraux récifaux

par T. GOREAU

Les coraux forment un groupe d'animaux très voisins des anémones de mer; ils diffèrent de celles-ci par leur propriété de former des squelettes calcaires massifs, pouvant donner d'énormes colonies. Cet article décrit l'emploi des isotopes radio-actifs pour étudier le mécanisme de formation de ces colonies et plus particulièrement des récifs coralliens.

Les récifs coralliens forment les communautés marines les plus importantes actuellement connues sur cette planète. Certains ont eu une existence continue depuis plus de 50 millions d'années. Les coraux sécrétant des squelettes massifs de carbonate de calcium, le dépôt longtemps poursuivi a donné des récifs dont certains sont de l'ordre d'un millier de mètres d'épaisseur. Ainsi les coraux sont d'importants constructeurs de terres dans les régions tropicales et forment fréquemment de nouvelles îles ou modifient d'une façon frappante la côte des continents. L'étude des récifs présente aussi un intérêt particulier du fait que la formation du calcaire se produit ici dans des conditions très analogues à celles qui régnaient dans les premiers temps de l'histoire de la terre. Les méthodes simples d'histoire naturelle descriptive et de géologie pratique, comme celles utilisées en 1830 par Charles Darwin et James Dwight Dana dans leur travail classique sur l'origine des îles coralliennes, sont aujourd'hui complétées par de nombreuses nouvelles techniques, allant de la plongée autonome à la spectrométrie de masse et à la micropaléontologie.

L'étude biologique des coraux a commencé avec les recherches taxonomiques de Lamarck et de Milne-Edwards, parmi d'autres, au début du XIXe siècle. Les traits principaux de l'anatomie, de l'histologie et de l'embryologie des coraux ont été étudiés au début de ce siècle; de telles recherches se poursuivent aujourd'hui en utilisant les nouvelles techniques de microscopie électronique et de cytochimie. Vers la fin du XIXe siècle, Alexandre Agassiz a commencé son important travail sur les vitesses de croissance et l'écologie des coraux. D'autres auteurs ont effectué plus tard, à l'échelle mondiale, des études analogues [1], établissant l'importance du rôle des récifs coralliens dans les principales modifications de la terre et du niveau de la mer, particulièrement au cours du Pléistocène. Les travaux récents des écologistes ont aussi mis en lumière la faculté surprenante des récifs coralliens de maintenir une très forte production de matière organique, en dépit du fait que la plupart des récifs se trouvent dans les eaux de surface appauvries des mers tropicales.

Les recherches expérimentales sur les coraux constructeurs de récifs n'ont commencé qu'il y a cinquante ans. Les études physiologiques faites sur la nutrition et la croissance des coraux par les membres de l'expédition Britannique sur la Grande Barrière en 1928–29 en sont un exemple remarquable. Les biologistes japonais, travaillant à Palau avant la seconde guerre mondiale, ont aussi apporté des contributions importantes à nos connaissances sur la physiologie et la biochimie des coraux.

Les vrais coraux constructeurs de récifs sont limités dans leur distribution géographique aux eaux claires ensoleillées des océans tropicaux; ils se centrent sur les grands récifs de l'Indo-Pacifique et de l'Atlantique Ouest. L'unité de structure dans la plupart des récifs est le polype corallien. Cependant, l'activité constructrice des coraux est souvent augmentée par des algues calcaires qui cimentent et consolident les squelettes coralliens en une masse compacte.

Les coraux (Madréporaires ou Scléractinies) forment un ordre d'animaux appartenant au phylum des Cœlentérés, classe des Anthozoaires, sous-classe des Hexacoralliaires [2]. Leur caractère le plus frappant est leur faculté de sécréter un squelette calcaire massif qui forme un support sur lequel vivent les polypes (figure 1). Bien que chaque polype n'ait guère qu'un centimètre de diamètre, les squelettes constituent souvent d'énormes masses, résultat de la formation de colonies, par division asexuée des polypes mûrs. Les colonies pesant plusieurs centaines de tonnes et assez

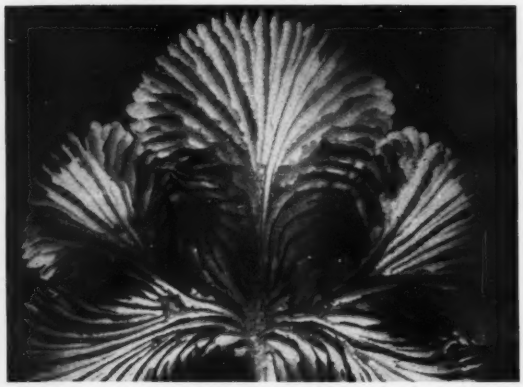


FIGURE 1 – *Squelette de* Colpophyllia natans, *corail constructeur de récifs. Jeune colonie dont on a retiré les parties molles. Les lignes radiales sont les cloisons calcaires.*

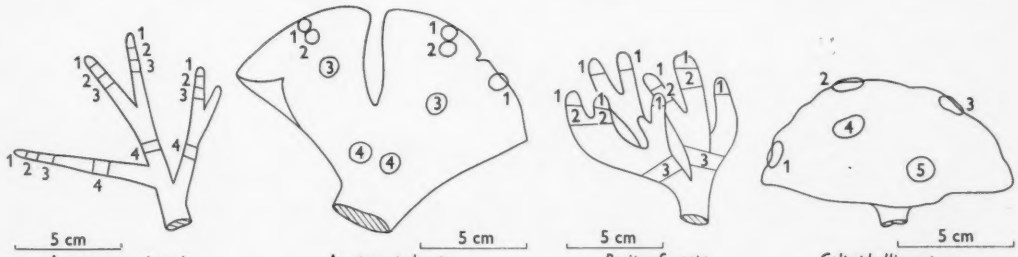
volumineuses pour remplir une grande salle sont communes dans beaucoup de récifs. Les animaux les plus voisins des vrais coraux sont les anémones de mer, non calcaires, familières à tous ceux qui ont fréquenté le bord de la mer. Les coraux ressemblent aux anémones pour la structure fondamentale du corps et l'aspect général; ils en diffèrent par le fait que leur disque basal est mince et très replié, offrant ainsi une surface énorme pour la sécrétion de calcaire.

Les termes croissance et squelettogenèse se réfèrent, dans cet article, à la calcification du corail. Les termes polypes et corallite sont utilisés comme synonymes, pour désigner l'unité animale d'une colonie. Le mot corail prête lui-même à confusion, car il est utilisé par les profanes pour désigner pratiquement toute formation marine calcaire et ramifiée. Dans cet article le terme corail désigne seulement les Madréporaires ou Scléractinies; mais non, par exemple, les gorgones ou le précieux «corail rouge» qui appartiennent aux Octocoralliaires, ou le corail de feu qui est un hydrozoaire calcaire. Chez les coraux, le squelette calcaire porte le nom de corallum ou sclérenchyme et l'on désigne collectivement sous le nom de polyparium ou cœnenchyme les parties molles. On fait ordinairement une nette distinction dans la littérature technique entre les coraux d'eaux profondes non constructeurs (coraux ahermatypiques) et les coraux tropicaux d'eaux peu profondes, constructeurs de récifs (coraux hermatypiques).

Un caractère remarquable de tous les coraux constructeurs de récifs est leur symbiose avec des algues unicellulaires (Zooxanthelles). Les coraux tropicaux d'eaux peu profondes en contiennent un grand nombre dans les cellules endodermiques de l'épithélium qui délimite la cavité gastrique. Les zooxanthelles sont des Dinophycées, groupe auquel appartiennent aussi beaucoup d'algues marines flagellées, menant une vie libre. La figure 8 montre une microphotographie électronique de zooxanthelles.

TECHNIQUES

Il existe un obstacle majeur à l'étude de la croissance des coraux; c'est la difficulté de garder les coraux vivants et en bonne santé en aquarium, au laboratoire, pendant un temps suffisant pour faire des mesures de croissance. De telles expériences demandent des semaines, et même des mois. Nous souhaitions utiliser une méthode plus rapide et nous avons commencé, il y a quatre ans, à mettre au point des techniques de marquage utilisant du calcium 45 radioactif. Les coraux sont incapables



Acropora cervicornis	*Acropora palmata*	*Porites furcata*	*Colpophyllia natans*
Corail «en bois de cerf»	Corail «en bois d'élan»	Corail digité	Corail massif
1 71,5	1 50,0	1 20,0	1 9,0
2 49,0	2 30,0	2 4,0	2 8,0
3 30,0	3 15,0	3 2,0	3 10,0
4 15,0	4 8,0		4 9,0
			5 10,0

FIGURE 2 – *Gradients axiaux de croissance dans trois espèces de coraux ramifiés, en comparaison avec un corail massif. Les chiffres au-dessous de chaque échantillon représentent les vitesses de croissance moyennes données en µg de Ca/mg N/heure, dans les différentes parties des colonies indiquées par les nombres.*

FIGURE 3 – Meandrina braziliensis, *corail libre. On montre cette jeune colonie en attitude de nutrition et complètement étendue, avec un grand nombre de tentacules, portant des batteries de nématocystes, que l'on peut voir sous la forme de petits points blancs.*

FIGURE 4 – Tubastrea tenuilamellosa, *corail non constructeur de récifs, typique. Contrairement aux autres espèces montrées ici, ce corail n'a pas de zooxanthelles.*

FIGURE 5 – Oculina diffusa, *petit corail ramifié. La couleur est due aux zooxanthelles. Les polypes ont environ 5 mm de diamètre.*

FIGURE 6 – *Photographie sous-marine montrant le côté d'un contrefort corallien à une profondeur de 6 mètres. Les grosses masses arrondies au centre sont des madréporaires constructeurs de récifs. Les formes aplaties dans le coin supérieur droit sont des colonies de* Millepora, *hydrozoaire constructeur de récifs.*

FIGURE 7 – *Vue aérienne d'un récif frangeant près de Ocho Rios, Jamaïque, montrant une structure en zones. Le récif est séparé de la côte par un lagon peu profond, bleu clair. La distance à travers le milieu de la photographie est d'environ 700 mètres.*

de distinguer entre les variétés stable et radioactive de calcium. Les deux isotopes se déposent dans le squelette dans le rapport où ils sont présents dans le milieu; la quantité de radio-activité acquise dans des conditions expérimentales variées et connues est donc un indice de la croissance et du fonctionnement physiologique [3]. Cette technique est si fine que l'on peut mesurer la croissance des coraux, exposés au calcium 45 pendant quelques heures seulement, et qu'on peut l'adapter à l'étude de la croissance des coraux dans les récifs [4]. Comme l'analyse ne demande que de petits échantillons, il est possible de mesurer des différences de vitesse de croissance entre diverses parties d'une même colonie ou même d'un seul polype.

FACTEURS RÉGLANT LA VITESSE DE CROISSANCE DES CORAUX

Les facteurs les plus importants de la calcification des coraux sont l'espèce, la position dans la colonie, l'âge de cette colonie et les enzymes.

Bien que les coraux constructeurs croissent dans un milieu assez uniforme, tant pour la température et la circulation de l'eau que pour l'éclairement, nous avons trouvé de très grandes différences dans les vitesses de croissance des différentes espèces. On trouve les plus grandes vitesses invariablement chez les Acroporides branchus des Antilles; les Millépores (Hydrocoralliaires) suivent de près et, en troisième lieu, viennent les Poritides. Les coraux massifs ont une croissance ordinairement plus lente [4].

La position dans la colonie affecte la vitesse de croissance chez les coraux ramifiés, mais non chez les coraux massifs. Chez les premiers, nous avons trouvé que la croissance la plus importante se fait aux extrémités des ramifications; pour les derniers, la croissance est plus ou moins uniforme sur toute la surface [4] (figure 2). Les facteurs qui déterminent la polarité de croissance ne sont pas connus. Chez les coraux ramifiés en bois de cerf, de nouvelles branches peuvent se produire presque partout sur les vieilles parties de la colonie. Leur apparition est annoncée par la différenciation d'un polype apical pâle et de grande taille, très différent des petits polypes sombres, beaucoup plus nombreux, qui forment les côtés des branches. Dans les coraux digités, les nouvelles branches se forment principalement par la croissance dichotomique des vieilles branches et il y a peu de différenciation des polypes apicaux, à part leur vitesse de croissance beaucoup plus grande.

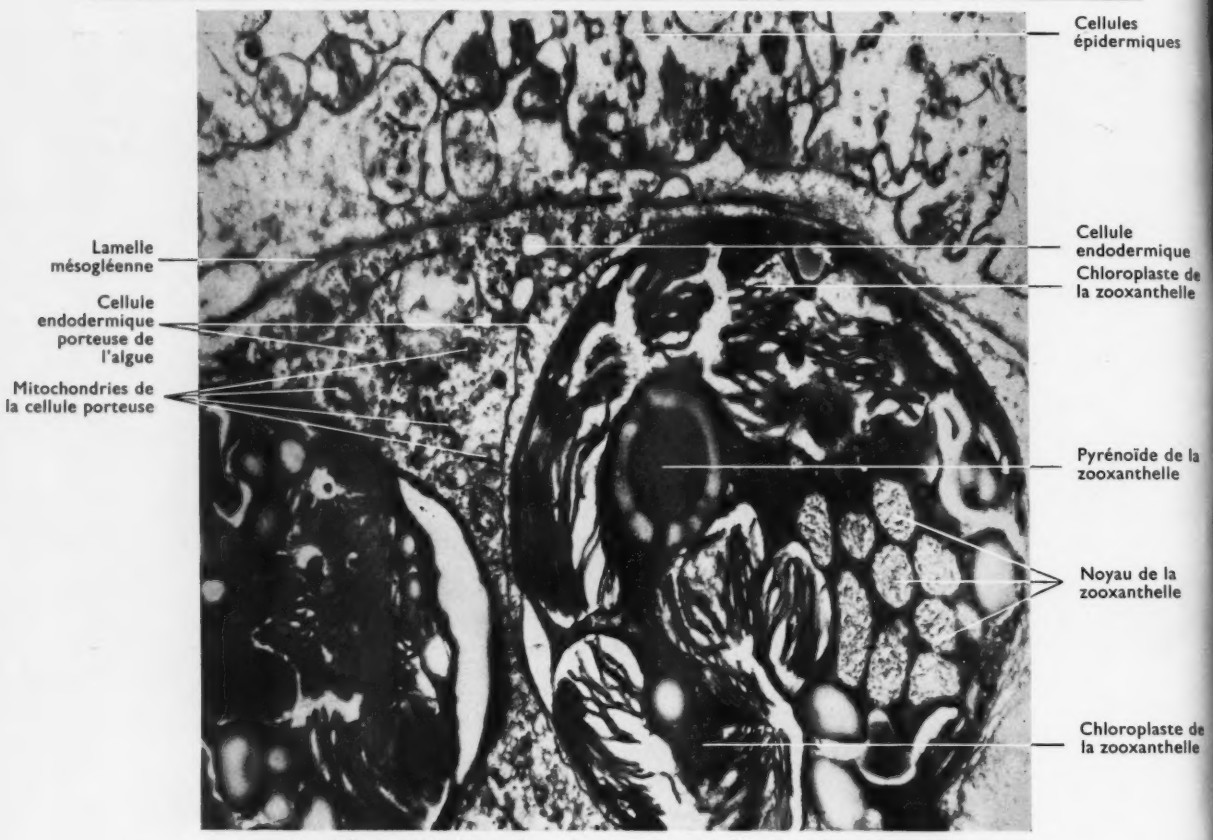


FIGURE 8 – *Micrographie électronique de deux zooxanthelles dans l'endoderme d'un corail. Grossie* 17 400 *fois. Les zooxanthelles se trouvent à l'intérieur de cellules spécialisées, que l'on peut voir sous forme d'anneaux de protoplasme entourant les cellules de l'algue. Noter les mitochondries dans le cytoplasme. Chaque zooxanthelle contient noyau, pyrénoïde et chloroplaste, que l'on peut voir sous forme d'un grand objet strié en forme de fer-à-cheval, qui remplit presque la cellule de l'algue.*

L'effet de l'âge sur la vitesse de croissance est considérable chez certains coraux et négligeable chez d'autres. T. Stephenson et A. Stephenson [5] ont montré que la vitesse de croissance de certains coraux décroît en raison inverse de leur taille et de leur âge. Chez le corail rose des Antilles (*Manicina areolata*), nous avons trouvé que les colonies pesant environ 0,05 g déposaient le calcium près de cent fois plus vite, par unité d'azote de tissu, que les colonies pesant 150 g [6] (figure 9). Nous croyons que ce phénomène peut être relié au mode de vie particulier du corail. *M. areolata* se trouve ordinairement non fixé sur des fonds de sable ou de vase herbeuse, où une lourde masse squelettique ferait s'enfoncer la colonie dans le sédiment. Le ralentissement de la vitesse de croissance en fonction de l'accroissement de taille peut ainsi constituer un mécanisme adaptatif, limitant la taille des espèces pour répondre à la nécessité de les garder «à flot» au sommet des sédiments mouvants et instables. Nous ne croyons pas qu'il y ait une telle chute de la croissance avec l'âge ou la taille chez les espèces hermatypiques qui atteignent habituellement des tailles énormes sur les récifs, ou dans les espèces où la croissance de la colonie est indéterminée et conduit à la formation de haies sous-marines de coraux, couvrant parfois plusieurs hectares.

Nous avons déjà étudié deux enzymes pour voir si elles jouent un rôle dans la calcification des coraux. La découverte de monophosphoestérases alcalines [7] nous a conduits à supposer que les phosphatases jouent un rôle dans la calcification; des études histochimiques ont montré que ces

ues

que
te de
nelle

de la
le

la
le

te de
nelle

enzymes étaient absentes de toutes les structures associées à la squelettogenèse [8]. Dans une série d'expériences non publiées, nous avons montré que la plupart des Cœlentérés, y compris la totalité des vingt-quatre espèces de coraux étudiées, contenaient de fortes concentrations en anhydrase carbonique. Cette enzyme catalyse l'hydratation réversible du CO_2 en H_2CO_3 et la dissociation de l'acide carbonique et du carbonate. On a montré que l'anhydrase carbonique joue un rôle dans le dépôt des coquilles calcaires dans l'œuf de poule [9], chez l'huître [10] et chez les balanes [11]; nous avons donc cherché à mettre en évidence la possibilité qu'elle joue aussi un rôle chez les coraux. L'usage d'inhibiteurs spécifiques de l'anhydrase carbonique, présentant une faible toxicité, conduit à une réduction remarquable de la vitesse du dépôt de calcium. Quand les coraux contiennent des zooxanthelles, la chute de vitesse de croissance est bien moindre à la lumière qu'à l'obscurité; s'il n'y a pas de zooxanthelles, le degré d'inhibition est le même dans les deux cas et la vitesse de croissance tombe à des niveaux extrêmement bas [3].

Il semble que la lumière soit le plus important

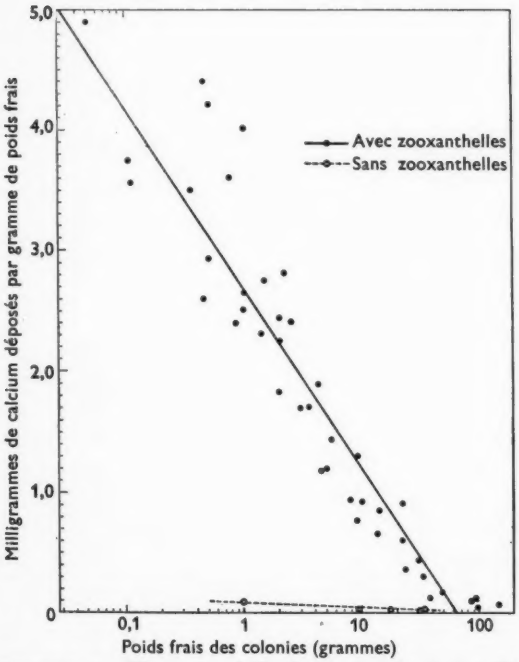


FIGURE 9 – *Vitesse de calcification en fonction de la taille chez* Manicina areolata, *petit corail massif libre. Les données montrent que les colonies les plus petites croissent approximativement* 100 *fois plus vite, par unité de poids de corail, que les plus grosses.*

de tous les facteurs du milieu qui règlent la vitesse de calcification des coraux constructeurs de récifs. On sait depuis longtemps que ces coraux ne peuvent croître que dans les eaux peu profondes, où la lumière est assez intense pour permettre un net excès de la production photosynthétique de matière organique par les plantes.

Nous avons fait des expériences pour montrer l'effet des variations de l'intensité lumineuse sur la vitesse de calcification des coraux constructeurs de récifs, dans des conditions à peu près naturelles. La prise de calcium la plus rapide se produit à midi d'un jour ensoleillé; elle est réduite d'environ 50% par temps nuageux et d'environ 90% à l'obscurité totale [4]. Le rapport entre les vitesses de calcification à la lumière et à l'obscurité de différentes espèces varie entre 3 : 1 et 23 : 1, avec une moyenne de 10 : 1. Cette relation frappante des vitesses de croissance des coraux avec l'intensité lumineuse ambiante dépend de la présence des zooxanthelles; on peut le montrer en constatant les vitesses très faibles de dépôt de calcium par des coraux, par ailleurs en bonne santé, mais dont on a retiré les zooxanthelles par une culture à l'obscurité totale, effectuée pendant plusieurs mois avant l'expérience. La vitesse de calcification de ces colonies est très basse et indépendante de l'intensité lumineuse [3].

COMPOSITION DU SQUELETTE CALCAIRE

Une question importante et encore peu résolue de la calcification des coraux concerne l'origine du calcium déposé. La plupart des expériences ayant été faites sur des coraux non nourris, exposés au calcium radioactif, ajouté au milieu sous forme de $^{45}CaCl_2$, il est donc clair que les coraux sont capables d'absorber du Ca^{++} directement à partir de l'eau de mer et qu'ils doivent en retirer très peu de leur nourriture, qui consiste en petits animaux planctoniques. Une confirmation indirecte de cette opinion est fournie par le fait que les coraux sont apparemment incapables de distinguer le calcium du strontium, si bien que les deux éléments se déposent dans le squelette dans les mêmes proportions que dans l'eau de mer [12]. La plupart des organismes, particulièrement les crustacés qui forment une grande part de la nourriture des coraux, semblent exclure le strontium. Les coraux ne montrent aucun signe de cette discrimination, à laquelle on s'attendrait si leur calcium provenait de la nourriture.

Il n'existe aucune information précise sur les mécanismes responsables du transport du calcium dans le corail. Il ne semble pas se concentrer dans

les tissus, avant de se déposer dans le squelette; au contraire, les tissus des coraux ont une concentration en calcium plutôt plus basse que celle de l'eau de mer [13]. Comme $CaCO_3$ est légèrement soluble dans l'eau de mer, il se produit des échanges considérables de calcium entre le squelette et le milieu; aucune dissolution nette ne peut se produire dans les conditions normales, car l'eau de mer des récifs est sursaturée en $CaCO_3$. La tendance du squelette à échanger du calcium avec l'eau de mer est très réduite, aussi longtemps qu'il se trouve recouvert par une couche de polypes vivants intacts. Cette action protectrice disparaît dès la mort des polypes, la vitesse des échanges augmente alors de plusieurs ordres de grandeur. Ceci montre que la couche de polypes est «à l'épreuve du calcium» et qu'elle isole effectivement le squelette du milieu, aussi longtemps qu'elle est vivante [14].

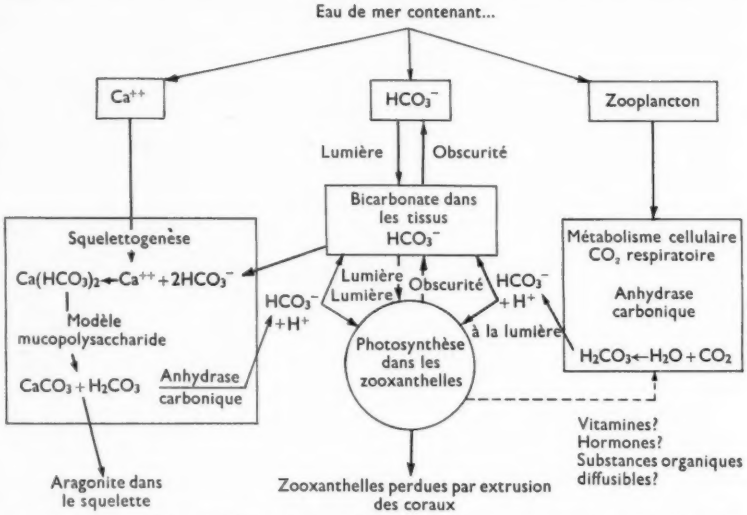


FIGURE 10 – *Voies possibles de la calcification en rapport avec la respiration des tissus et la photosynthèse des zooxanthelles dans les coraux récifaux.*

Le squelette des coraux est aussi remarquable par le fait qu'il contient du $CaCO_3$ uniquement sous la forme cristalline d'aragonite; la calcite est complètement absente. Ceci a probablement des conséquences importantes sur la composition chimique du squelette et la distribution géographique des coraux. Le squelette étant formé d'aragonite pure, le carbonate de magnésium en est presque complètement absent, en dépit du fait qu'il est plus abondant dans l'eau de mer que le carbonate de calcium. Les organismes calcaires qui déposent de la calcite et de l'aragonite ont, dans leurs squelettes, au moins dix fois plus de $MgCO_3$ que les coraux [15]. H. Lowenstam a suggéré [16] que l'incapacité des coraux à produire de la calcite pourrait être le facteur responsable de la réduction marquée du nombre des espèces dans les eaux froides, par rapport à leur abondance dans les eaux chaudes. Les organismes capables de produire à la fois calcite et aragonite tendent à déposer davantage de la première variété durant les saisons froides, et davantage de la dernière durant les saisons chaudes. Les coraux ne pouvant substituer la calcite, moins soluble, à l'aragonite en eau froide, leur mécanisme de calcification doit devenir assez inefficace pour entraver la formation du squelette dans ces conditions.

L'emploi de traceurs utilisant des isotopes stables apporte certains progrès importants dans nos connaissances sur l'origine probable de la fraction carbonate du calcaire corallien. De nombreux chercheurs [17–19] ont mis en évidence que les rapports $^{18}O : {}^{16}O$ et $^{13}C : {}^{12}C$ du carbonate déposé par les coraux ne sont pas les mêmes que ceux de l'eau de mer. C. Emiliani [19] a suggéré un changement possible du rapport des isotopes d'oxygène, si des échanges chimiques se produisent entre l'oxygène libéré par les zooxanthelles et le carbonate déposé. Si le carbonate du squelette dérive du métabolisme, plutôt que de l'eau de mer, on doit s'attendre de nouveau à des modifications dans les rapports des isotopes.

LE MÉCANISME DE LA CALCIFICATION

La preuve isotopique d'une origine métabolique du carbonate se recoupe avec nos propres données expérimentales; il est maintenant possible de tracer certaines des voies les plus probables de la calcification des coraux.

Il semble (figure 10) que le calcium soit absorbé à partir de l'eau de mer, sous forme de Ca^{++} et transporté par un mécanisme encore inconnu au lieu de calcification, situé probablement juste à l'extérieur de l'épiderme. A cet endroit, le Ca^{++} est absorbé sur un matériel de type mucopolysaccharide, qui forme une partie de la matrice organique et agit comme un modèle, sur lequel se moulent les stades initiaux de la minéralisation du squelette. C'est là que le Ca^{++} se combine à du

bicarbonate d'origine initiale métabolique, pour former du bicarbonate de calcium, puis du carbonate de calcium. La vitesse de précipitation du carbonate de calcium serait en principe gouvernée par la vitesse d'ensemble du système couplé:

$$Ca^{++} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2 \quad (1)$$

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2CO_3 \quad (2)$$

$$H_2CO_3 \underset{\leftarrow}{\xrightarrow{\text{anhydrase carbonique}}} H^+ + HCO_3^- \quad (3)$$

$$H_2CO_3 \underset{\leftarrow}{\xrightarrow{\text{anhydrase carbonique}}} CO_2 + H_2O \quad (4)$$

au lieu de minéralisation. Un facteur crucial est la vitesse avec laquelle H_2CO_3 est retiré du système par les réactions 3 et/ou 4, les deux étant catalysées par l'anhydrase carbonique. Comme les eaux de surface des mers tropicales sont sursaturées en $CaCO_3$, de petits changements dans la rapidité des réactions 3 et 4 augmentent beaucoup la rapidité des réactions 1 et 2. Dans ces conditions, les modifications d'énergie libre sont très petites et le travail fourni par le corail dans la squelettogenèse est donc faible. Si ce schéma est correct pour l'essentiel, il est aisé de voir comment la présence de zooxanthelles photosynthétiques provoque une telle augmentation de la vitesse de croissance des coraux récifaux. La photosynthèse des algues fixe à la fois CO_2 et HCO_3. Ce phénomène aurait le même effet que l'anhydrase carbonique, en augmentant la vitesse de réaction de l'ensemble du système. Quand les coraux sont exposés à la lumière, les zooxanthelles et l'anhydrase carbonique exercent des effets synergiques; à l'obscurité le dernier facteur agit seul.

CONCLUSIONS

Bien qu'il existe maintenant peu de doute sur le fait que les zooxanthelles aident la squelettogenèse du corail, par un mécanisme analogue à celui que nous avons esquissé plus haut, ces symbiontes ont probablement d'autres effets importants dans la bioéconomie des coraux, que l'on ne peut complètement décrire ici. La micrographie électronique de la figure 8 montre leur relation structurale intime avec le corail hôte. Il règne encore une vive controverse entre ceux qui maintiennent que la seule fonction des zooxanthelles est de fournir au corail de l'oxygène et de le débarrasser du gaz carbonique [20] et ceux qui pensent que ces zooxanthelles sont une source de nourriture aussi bien que d'oxygène [21]. Je penche en faveur de l'opinion que les zooxanthelles accroissent l'efficacité métabolique de l'hôte, à la fois en produisant *in situ* de l'oxygène et en absorbant grâce à la photosynthèse les produits de déchet inorganiques, et par la sécrétion de traces de facteurs analogues à des vitamines ou des hormones [3, 22]. Je suis aussi d'accord avec C. M. Yonge [23] qui soutient que les zooxanthelles ne paraissent pas servir de nourriture aux coraux.

Mis à part le problème des relations trophiques entre les coraux madréporaires et leurs algues symbiotiques, il est tout à fait certain, d'après nos expériences, que, en rendant chimiquement possible la calcification, les zooxanthelles doivent jouer un rôle chimique majeur dans l'évolution et la croissance des communautés des récifs coralliens des eaux superficielles.

REMERCIEMENTS

Une grande partie de notre travail à la Jamaïque s'intègre dans un programme de recherche exécuté conjointement avec la *New York Zoological Society*, grâce au soutien de la *National Science Foundation* et de l'*Office of Naval Research* de la marine américaine.

BIBLIOGRAPHIE

[1] GARDINER, J. «Corals and Atolls». Macmillan & Co. Ltd., Londres. 1931.
[2] HYMAN, L. «The Invertebrates». Vol. 1, McGraw-Hill Book Co. Inc., New-York. 1940.
[3] GOREAU, T. *Biol. Bull., Woods Hole*, **116**, 59, 1959.
[4] GOREAU, T. et GOREAU, N. *Ibid.*, **117**, 239, 1959.
[5] STEPHENSON, T. et STEPHENSON, A. *Sci. Rep. Gr. Barrier Reef Exped.*, **3**, 167, 1933.
[6] GOREAU, T. et GOREAU, N. *Biol. Bull., Woods Hole*, **118**, 419, 1960.
[7] *Idem. Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **39**, 1291, 1953.
[8] *Idem. Nature, Lond.*, **177**, 1029, 1956.
[9] BENESCH, R., BARRON, N. et MAWSON, C. *Ibid.*, **153**, 138, 1944.
[10] WILBUR, K. et JODREY, L. *Biol. Bull., Woods Hole*, **108**, 359, 1955.
[11] COSTLOW, J. *Physiol. Zoöl.*, **32**, 177, 1959.
[12] ODUM, H. *J. Inst. Mar. Sci. (Texas)*, **4**, 39, 1957.
[13] GOREAU, T. et BOWEN, V. *Science*, **122**, 1188, 1955.
[14] GOREAU, T. et GOREAU, N. *Biol. Bull., Woods Hole.* (Sous presse.)
[15] CHAVE, K. *J. Geol.*, **62**, 267, 1954.
[16] LOWENSTAM, H. *Ibid.*, **62**, 284, 1954.
[17] LOWENSTAM, H. et EPSTEIN, S. *Ibid.*, **65**, 364, 1957.
[18] CRAIG, H., cité par REVELLE, R. et FAIRBRIDGE, R., dans *Mem. geol. Soc. Amer.*, **67**, (1), 239, 1957.
[19] EMILIANI, C. *J. Geol.*, **63**, 538, 1955.
[20] YONGE, C. M. *Sci. Rep. Gr. Barrier Reef Exped.*, **1**, 353, 1940.
[21] ODUM, H. et ODUM, E. *Ecol. Monogr.*, **25**, 291, 1955.
[22] GOREAU, T. et GOREAU, N. *Science*, **131**, 668, 1960.
[23] YONGE, C. M. *Mem. geol. Soc. Amer.*, **67**, (1), 429, 1957.

Les débuts de la manufacture du phosphore

La manufacture britannique du phosphore fut mise sur pied effectivement par Arthur Albright, né il y a 150 ans. Cet anniversaire nous fournit l'occasion de retracer l'histoire de la découverte et des premières étapes de la fabrication de cet élément.

Vers 1670 un alchimiste et charlatan du nom de Hennig Brand découvrit le phosphore en distillant de l'urine humaine alors qu'il recherchait une substance capable de transformer l'argent en or. Le carbone provenant de la carbonisation du résidu organique se comporte comme agent réducteur des composés phosphorés normalement présents dans l'urine. L'élément de Brand, appelé par lui *kaltes Feuer* (feu froid), était une curiosité chimique qui lui valut une popularité énorme et le fit reconnaître comme savant. Johann Kunckel entendit parler de Brand et se rendit chez lui avec son ami Johann Daniel Krafft. D'après l'histoire généralement acceptée, Brand refusa d'expliquer sa préparation du phosphore et Kunckel dut la redécouvrir. Il inventa également un procédé de coulage du phosphore en bâtons et vanta les applications médicales du phosphore dans son traité «Le *Phosphorus Mirabilis* et ses merveilleuses pilules brillantes». Toutefois, c'est Krafft qui le premier a fait connaître le phosphore en Angleterre devant la Cour du roi Charles II et aussi devant la *Royal Society*. Boyle, qui assistait à la démonstration, narre avec enthousiasme comment «les étincelles scintillantes continuaient à briller pendant longtemps sans endommager le tapis de Turquie sur lequel elles étaient tombées». On n'est pas tout à fait sûr que Boyle dût lui aussi redécouvrir la méthode de préparation, mais il affirma en tout cas que Krafft se borna à lui signaler que «la matière principale était une chose qui appartenait au corps humain». Quoi qu'il en soit, Boyle a été le premier à publier la préparation du phosphore en solution aqueuse ou en suspension dans son *The Aerial Noctiluca* (1680), et celle du solide dans *The Icy Noctiluca* (1681–82); c'est aussi lui qui a décrit scientifiquement l'élément et ses propriétés.

Sous le nom de Godfrey, Ambrose Godfrey Hanckewitz, l'assistant de Boyle, ouvrit une boutique d'apothicaire. Ses annonces comprenaient les produits pharmaceutiques de l'époque tels que les sels volatils, le sel de Glauber, les baumes, les cordiaux; en outre, il annonçait qu'il était «le seul, à Londres, à préparer le phosphore inflammable. . . . Absolument sans mélange, en gros à 50 shillings l'once, et au détail à 3 livres sterling l'once». Même à ce prix, le phosphore s'écoulait facilement et Godfrey parcourut l'Europe pour le vendre. Il mourut riche en 1741.

Le prix de revient élevé du phosphore était dû au rendement médiocre du procédé et ne diminua que lorsque Scheele mit au point une méthode de préparation, en 1777, à partir de cendres d'os. La première application industrielle, en Angleterre, remonte en fait à 1844, date où Arthur Albright persuada Edmund Sturge, avec lequel il s'était associé quelques années auparavant, d'entreprendre la manufacture du phosphore. La firme se trouvait alors à Selly Oak, Birmingham, mais peu après elle alla s'installer à Oldbury dans le dessein de fabriquer du phosphore pour l'industrie allumettière britannique. A cette époque la production nationale annuelle était si minime — une tonne environ — qu'il fallait importer de grosses quantités.

En 1838, une compagnie française de gélatine, La Société Vve Dupasquier, fils et Coignet, s'était mise à fabriquer du phosphore, et en Allemagne cette industrie commença vers la même époque. En 1844 les importations de phosphore en Grande-Bretagne atteignaient la valeur record de £2 500. Lorsqu'Albright se décida à faire la concurrence à la firme française il était désavantagé en ce qu'il devait importer des os, mais, par contre, il jouissait d'un avantage décisif parce que son charbon était bon marché. En effet, il pouvait acheter son charbon du «Pays Noir» anglais à un shilling et sixpence (environ 1,75 fr) la tonne et l'on calcule que la firme française payait le sien environ 17 fr la tonne. Les importations de phosphore tombèrent rapidement et dès 1851 la Grande-Bretagne devenait un pays exportateur.

La matière première courante était la cendre d'os venant d'Amérique du Sud. Il est vrai qu'Albright entreprit un voyage hasardeux à Galatz sur le Danube, en vue d'utiliser les résidus des abattoirs de l'industrie des conserves de viande de cette région. Il ne put cependant faire embarquer les os avant de les traiter et il fut obligé de construire sur place des fours de calcination. La cendre d'os — plus tard on devait employer

des phosphates — était traitée à l'acide sulfurique, et l'acide phosphorique produit était concentré, mélangé de charbon de bois, séché et pulvérisé en vue d'être distillé. Les cornues de distillation — des bouteilles en argile cuite de plus d'un mètre de haut — étaient placées en groupes de vingt-quatre sur des fours chauffés au charbon. La distillation durait quelque seize heures, le phosphore était condensé sous l'eau pour empêcher l'oxydation par l'air et le produit était coulé en gâteaux de 13,5 kg et blanchi à l'acide chromique. Le phosphore blanchi était envoyé dans un cylindre chauffé à la vapeur pour être maintenu en fusion, filtré dans une peau de chamois et moulé en bâtons.

Selon des récits de l'époque la distillation du phosphore, en Grande-Bretagne, présentait un spectacle hallucinant. On voyait «de longues flammes jaunes» et des morceaux de phosphore incandescent «dont jaillissaient des boules de feu», on entendait constamment le crépitement du phosphore se condensant dans des bassins d'eau et l'on sentait «la puanteur intolérable» des dérivés phosphorés. Au dire d'un historien local Oldbury était autrefois un endroit agréable et charmant blotti dans les vallées verdoyantes des Rowley Hills; le fait que la distillation se soit fixée à côté de la fabrique de carbonate de soude de Chance utilisant le procédé Leblanc et produisant des déchets nauséabonds, a certainement contribué à transformer cette ville en un endroit désolé.

C'est dans cette usine britannique que furent mis au point nombre de perfectionnements techniques. Des gazogènes Siemens basés sur la récupération de la chaleur remplacèrent les fours ouverts peu économiques; en effet, ce principe fut appliqué là et dans la verrerie de Chance, avant qu'il ne fût adopté universellement par les métallurgistes. Ces fours furent à leur tour remplacés par des fours électriques fonctionnant en continu; dans ce procédé de préparation de phosphore, préconisé par Wöhler en 1829, la cendre d'os était chauffée avec de la silice (sable) et du carbone. Pour réussir cette opération la température doit être telle que le laitier puisse être évacué à l'état liquide. J. B. Readman d'Edimbourg a été le premier à l'essayer dans un haut fourneau, mais il n'atteignit pas la température élevée requise. C'est en définitive aux Etats-Unis qu'on utilisa des hauts fourneaux dans la manufacture du phosphore, et lorsqu'on eut résolu les problèmes techniques on se rendit compte que pour qu'ils soient rentables il fallait les faire très grands. Readman prit également un brevet pour un procédé analogue utilisant la chaleur électrique. Il le céda à l'*Electric Construction Company* de Wolverhampton. Ce groupe fonda en 1890 le *Phosphorus Company*, et ses premières opérations furent réalisées dans un four électrique muni de deux électrodes horizontales; cet appareil fut remplacé par une installation perfectionnée à deux électrodes verticales lorsque cette firme fut reprise par Albright, sa firme étant, dans l'intervalle, devenue Albright et Wilson.

Albright se préoccupait sérieusement des dangers que la fabrication du phosphore entraînait pour la santé et pour les biens matériels. Le phosphore blanc, l'allotrope préparé par tous les procédés cités jusqu'ici, matière première des allumettes, s'enflamme spontanément et il est toxique, car il provoque une gangrène de la mâchoire dite «le mal chimique». En 1845, Anton Schrötter, de Vienne, découvrit qu'il était possible de préparer une forme stable non-toxique du phosphore, le phosphore rouge, en chauffant le phosphore blanc dans une atmosphère inerte. Comme ce procédé peut être explosif, il conclut qu'il n'avait aucune valeur économique.

En 1849, Schrötter était l'invité d'Albright à une séance de la *British Association* où il présenta une communication sur son nouvel allotrope. Albright était convaincu que le procédé était viable et il acheta le brevet de Schrötter. Il rechercha un moyen d'éviter les explosions, et avec Jules Lowe, de son personnel, il construisit un autoclave en fonte pourvu d'un tube à ouverture étroite comme soupape pour éliminer tout risque. Albright lança alors une campagne publicitaire afin d'engager les fabricants d'allumettes européens à utiliser le phosphore rouge au lieu du blanc.

On vit qu'il était très difficile de fabriquer avec le phosphore rouge une allumette qui «prenne partout»: on retourna le problème, et ce faisant on inventa l'allumette dite «de sûreté» dont la tête est sans phosphore puisqu'il se trouve entièrement dans le frotteur de la boîte. Les frères Lundström de Suède fabriquèrent avec succès, en 1855, les premières allumettes de sûreté. Ils commandèrent aussitôt une cargaison de phosphore rouge telle qu'Albright s'imagina qu'elle devait servir à faire des munitions, et, en tant que Quaker, il refusa de la livrer. Ils le rassurèrent cependant et il envoya le phosphore. Les frères Lundström se mirent à fabriquer des allumettes à grande échelle. La découverte de l'allumette de sûreté au phosphore rouge est donc le point de départ du succès à la fois de l'industrie allumettière suédoise et de la firme Albright et Wilson, et elle a ouvert l'ère moderne de la manufacture du phosphore.

La séparation des isotopes par procédés chimiques reversibles

par E. GLUECKAUF

Après avoir reconnu l'existence des isotopes, on crut que, du fait de leurs configurations électroniques identiques, leur séparation n'était réalisable qu'au moyen de méthodes physiques. La préparation du deutérium par l'électrolyse de l'eau a montré que certaines méthodes de séparation chimique étaient également possibles; aujourd'hui, ce mode de séparation n'est pas seulement largement utilisé, mais constitue parfois une méthode de choix. Les principes théoriques sont discutés dans cet article où l'on examine les avantages et les limitations des méthodes chimiques dans la séparation des isotopes.

Au cours des dernières années, les emplois des isotopes isolés stables se sont multipliés. Les produits de séparation utilisés en plus grand nombre sont de loin ceux employés dans les études des propriétés nucléaires, mais l'on s'en sert constamment dans l'étude des problèmes physico-chimiques, dans l'analyse chimique par la technique de dilution isotopique, dans les recherches médicales et biologiques, et comme matériaux de base pour la préparation des radio-isotopes. Quelque utiles qu'ils soient, la difficulté de séparation des isotopes est un facteur limitatif de leur emploi. Un exemple typique: l'isotope radioactif ^{47}Ca dont la période est de 4,7 jours pourrait être l'un des plus utiles dans le diagnostic du cancer s'il pouvait être obtenu facilement. Il peut être produit par irradiation aux neutrons de l'isotope naturel ^{46}Ca; mais bien que le calcium soit très abondant, la teneur en ^{46}Ca dans l'élément naturel est seulement de 32×10^{-6}, ce qui rend son enrichissement difficile et coûteux; ainsi, un mg de ^{46}Ca produit par séparation électromagnétique peut coûter £1000. La question qui se pose est donc de savoir si la méthode chimique de séparation des isotopes ne pourrait pas revenir meilleur marché que la méthode physique; un certain nombre d'institutions cherchent à répondre à cette question.

A la suite des expériences de F. A. Paneth à Vienne et de G. de Hevesy à Manchester en 1912–13, qui ont montré l'impossibilité de séparation de Ra D (isotope du plomb) et du plomb ordinaire suivant des méthodes chimiques, on fut convaincu que les comportements chimiques des isotopes étaient identiques et que, par conséquent, ceux-ci n'étaient pas séparables par méthodes chimiques. En 1919, Lindemann (plus tard Lord Cherwell) a calculé que, théoriquement, les isotopes devaient être séparables bien que les différences soient si faibles qu'il y avait peu d'espoir de réalisation pratique. Dans les années 1920, plusieurs laboratoires étudièrent des méthodes de séparation et obtinrent — généralement par distillation — des changements très faibles dans le rapport isotopique de certains éléments tels que le néon, le chlore, le zinc et le mercure. Cependant, en 1932, H. C. Urey a montré que la décomposition électrolytique de l'eau conduit à un enrichissement substantiel en deutérium dans la fraction restante et que l'électrolyse répétée pouvait conduire à du deutérium pur. Dès qu'on eut compris que des méthodes chimiques pouvaient être utilisées pour les séparations isotopiques, une variété étendue de méthodes furent étudiées, de sorte que les techniques fondamentales sont maintenant bien connues. Les quantités d'isotopes actuellement séparés varient largement suivant les besoins; elles sont comprises entre quelques grammes par jour pour les expériences intéressant les recherches, comme ^{10}B, ^{13}C, ^{15}N, ^{18}O, à quelques kilogrammes par jour pour des isotopes tels que D et ^{235}U nécessaires aux industries atomiques. ^{6}Li occupe une position intermédiaire.

Les atomes isotopiques présentent bien entendu des configurations identiques et par conséquent leur comportement chimique est essentiellement le même; ils diffèrent cependant par leur masse atomique. Dans le cas de gaz monoatomiques, cette différence affecte principalement leur énergie au niveau fondamental dans la phase condensée et leur isotope plus léger est invariablement plus volatil. Dans le cas de molécules polyatomiques, les vibrations et rotations contribuent également au bilan énergétique global et peuvent, soit

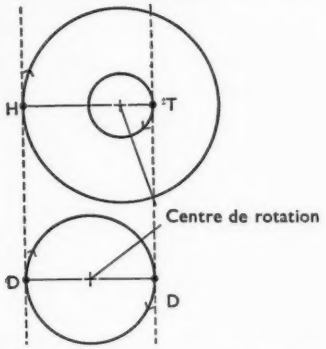


FIGURE 1 – *Effet de rotation des masses isotopiques sur le volume moléculaire de HT et D_2.*

renforcer, soit diminuer, l'énergie fondamentale; par suite, la combinaison affectera la volatilité et l'activité thermodynamique. Ainsi, même si leur poids moléculaire est le même — comme c'est le cas pour HT et D_2 — les molécules isotopiques peuvent présenter des différences appréciables de pressions de vapeur à une température donnée (figure 1). Les effets de vibration et de rotation peuvent faire plus que contrebalancer l'effet de masse; comme le montre T. F. Johns, $^{12}C^{18}O$ est légèrement plus volatil que $^{13}C^{16}O$, bien que le premier soit une molécule plus lourde [1*a*]. A 60°K par exemple, le rapport α de la pression de vapeur des deux composants est 1,0028; α est appelé facteur de séparation de l'équilibre simple. Les mélanges isotopiques étant des solutions idéales, les fractions moléculaires X dans les deux phases d'un équilibre liquide-vapeur sont reliées par

$$\ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\cdot\frac{1-X_2}{X_2}\right)=\ln\alpha\simeq\alpha-1=\varepsilon$$

où ε est le paramètre de séparation.

En principe, la séparation des isotopes peut être réalisée suivant deux types de procédés. Le premier est basé sur la différence des vitesses avec lesquelles une espèce réagit, ou diffuse, plus rapidement qu'une autre, généralement en raison de sa plus faible masse. Le second est un processus d'équilibre, suivant lequel l'une ou l'autre espèce est favorisée thermodynamiquement dans l'une ou l'autre des phases. A la première classe appartiennent les séparations par barrière de diffusion, diffusion thermique, centrifugation, électrolyse, électro-migration, effets cinétiques des isotopes, et même, en un sens, la séparation électromagnétique. A la seconde classe appartiennent la distillation et les réactions chimiques d'échange. Lorsque la différence des effets ou les constantes d'équilibre sont petites comme c'est le cas généralement, il n'est pas possible de séparer complètement des isotopes au cours d'une seule opération; il se peut que les opérations doivent être répétées plusieurs fois, dans certains cas des milliers de fois avant d'atteindre le degré de séparation désiré.

Cette nécessité de répétition montre l'une des différences essentielles entre les deux procédés. Dans le premier, il s'agit de réactions chimiques irréversibles et des quantités substantielles d'énergie doivent être fournies à chaque stade. Le second peut être produit d'une façon presque réversible, et, en utilisant un processus de contre-courant à multi-étages, ce n'est virtuellement qu'à la fin de chacun des cycles que l'énergie est nécessaire. Pour des séparations comparables (c'est-à-dire pour des valeurs égales de α) un processus d'équilibre conduit efficacement nécessite seulement une fraction très faible de la quantité d'énergie requise dans le processus des vitesses.

On a calculé que la consommation normale d'énergie W nécessaire pour séparer une mole de composant isotopique pur présent au départ dans la fraction moléculaire X, est, dans un processus irréversible, supérieure à $4RT/\varepsilon^2X$. Suivant un processus réversible à n plateaux théoriques dans chaque colonne, cette valeur est, d'après H. London [1*b*], seulement $5{,}3RT/n\varepsilon^2X$ environ (pour $n \leqslant 500$), c'est-à-dire deux ordres de grandeur de moins pour les mêmes conditions. Mais les facteurs de séparation ne sont pas en fait égaux pour les deux types de processus, et pour des molécules ou des atomes isotopiques très lourds, UF_6 par exemple, le paramètre de séparation dans les processus irréversibles (diffusion) est beaucoup plus grand que ceux des processus réversibles (distillation) (tableau 1). Cependant,

TABLEAU I

Espèce isotopique	Paramètre de séparation ε	
	Distillation	Diffusion
H_2/HD	0,73	0,225
$^{10}BF_3/^{11}BF_3$ ..	−0,0065	0,0074
$^{20}Ne/^{22}Ne$	0,0445	0,049
$^{16}O_2/^{16}O^{18}O$ ..	0,0052	0,030
$^{36}A/^{40}A$	0,006	0,055
$^{235}UF_6/^{238}UF_6$ ..	< 0,0001	0,0043

pour les atomes et les molécules relativement légers, les processus chimiques introduisent des facteurs de séparation qui sont du même ordre de grandeur que ceux qui interviennent dans les processus irréversibles et leurs applications pratiques deviennent alors importantes.

L'exemple le mieux connu d'un procédé chimique réversible à plusieurs étages est la distillation fractionnée; elle met en jeu l'équilibrage répété entre une phase liquide et une phase gazeuse. Dans ce cas, les espèces chimiques dans les phases liquide et gazeuse sont les mêmes, par exemple:

$$\underset{\text{liquide}}{^{20}\mathrm{Ne}} + \underset{\text{gaz}}{^{22}\mathrm{Ne}} \overset{\varepsilon=0{,}044}{\rightleftharpoons} \underset{\text{gaz}}{^{20}\mathrm{Ne}} + \underset{\text{liquide}}{^{22}\mathrm{Ne}}$$

bien que leur proportion varie dans les deux phases et que l'opération de reflux soit obtenue simplement par ébullition au bas de la colonne et condensation au sommet.

Si les espèces qui interviennent ne sont pas du même type chimique, on obtient une réaction d'échange gaz-liquide telle que:

$$\underset{\text{gaz}}{^{14}\mathrm{NO}} + \underset{\text{solution}}{\mathrm{H}^{15}\mathrm{NO}_3} \overset{\varepsilon=0{,}055}{\rightleftharpoons} \underset{\text{gaz}}{^{15}\mathrm{NO}} + \underset{\text{solution}}{\mathrm{H}^{14}\mathrm{NO}_3}$$

Dans le reflux, il devient nécessaire de transformer NO en HNO_3 au sommet de la colonne et HNO_3 en NO dans le bas, comme nous le décrirons avec d'autres détails plus loin. En général, les réactions d'échanges chimiques ont des facteurs de séparation beaucoup plus élevés que la distillation. Pour la distillation des isotopes de l'azote, $\varepsilon = P(^{14}N^{14}N)/P(^{14}N^{15}N) - 1 = 0{,}0062$ à 64,8° K, que l'on peut comparer à $\varepsilon = 0{,}055$ pour l'échange chimique décrit plus haut.

Un autre procédé réversible peut faire intervenir deux phases liquides non miscibles, comme dans une extraction par solvant; d'autre part, l'une des phases peut être solide comme dans les échanges ioniques et la chromatographie en phase gazeuse, la seconde phase étant liquide ou gazeuse.

DISTILLATION

Le facteur le plus important de la séparation est le facteur α de séparation par étage, ou mieux, le paramètre $\varepsilon = \alpha - 1$. Les caractéristiques de la colonne — tels que ses dimensions, son prix, les consommations d'énergie et les temps d'équilibre — dépendent de ε^2. Dans le cas des équilibres de pressions de vapeurs, α est le rapport des pressions de vapeur des deux espèces isotopiques. La valeur de ε dépend de la température; en dessous de 100° K elle est généralement proportionnelle à $1/T^2$. L'effet de séparation d'un équilibrage sur un seul étage étant petit, une colonne à reflux est utilisée comme cascade contre-courant. Pour la séparation des isotopes, le premier type de colonne à cloche à barbotage n'est pas très pratique du fait de la hauteur comparativement importante d'un seul étage et de sa rétention importante de liquide. On emploie aujourd'hui des colonnes remplies d'une bourre de garnissage, ce qui assure le contact entre les phases dans des conditions plus avantageuses. Une telle colonne peut être considérée comme possédant n plateaux théoriques et l'opération est équivalente à n équilibrages successifs. Les changements de concentration isotopique pour un mélange binaire à reflux total, pour des fractions molaires X et $1 - X$ des deux espèces, est donné par

$$\frac{X_S}{X_B} \cdot \frac{1 - X_B}{1 - X_S} = \alpha^n = \exp(\varepsilon n) \quad \text{si } \varepsilon \ll 1$$

entre le sommet (S) et le bas (B) d'une telle colonne.

Le nombre des plateaux théoriques n, nécessaires pour produire un enrichissement désiré R est indiqué dans le tableau II:

TABLEAU II

Nombre de plateaux théoriques n, *nécessaires pour différents facteurs d'enrichissement,* R, *et de séparation,* α, *en supposant le reflux complet*

R = facteur d'enrichissement global ..	10	100	1 000	10 000
α	n			
2,0	3	7	10	13
1,4	7	14	21	27
1,1	24	48	73	97
1,05	47	94	141	188
1,02	115	230	345	460
1,01	230	460	690	920
1,005	460	920	1 380	1 840

Lorsque le produit est évacué, même à faible vitesse, l'enrichissement est considérablement plus faible. On retrouve ceci [1c] dans la figure 2 qui illustre l'enrichissement isotopique de ^{10}B ($X_0 = 0{,}2$; $\varepsilon = 0{,}025$). X est la fraction molaire de ^{10}B, et l'abscisse donne la vitesse de retrait, P/B, où P est la fraction de produit retirée et B la vitesse

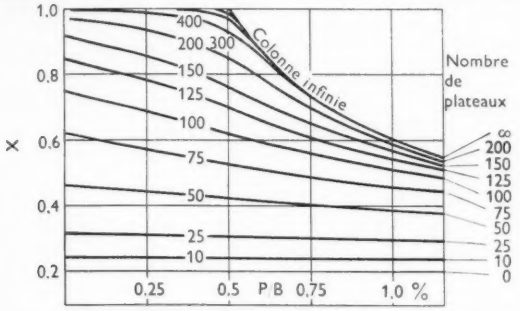


FIGURE 2 – *Effet de la proportion P/B sur le contenu en ^{10}B du produit (X) au cours de la séparation des isotopes du bore* ($\varepsilon = 0{,}025$).

d'ébullition dans la colonne. La courbe montre que même pour une colonne infiniment longue, le rapport P/B doit être maintenu en dessous de 0,5%, ou inférieur à $0{,}2\varepsilon$, si l'on désire une pureté très élevée. La hauteur d'un plateau théorique dépend du type de bourre; celle-ci doit assurer simultanément une grande surface au courant gazeux et une rétention minimale de liquide afin d'obtenir rapidement l'équilibre. Théoriquement, la plus petite hauteur de plateau devrait être réalisée avec des tubes vides très fins, de 1,2 mm de diamètre intérieur, dans lesquels le liquide descendrait le long des parois comme un film mince; ceci conduirait à des hauteurs de plateau de l'ordre du diamètre des tubes. Mais des difficultés pratiques considérables se présentent dans l'emploi de ces minces colonnes à parois humides, en particulier le passage est très faible; ceci rend nécessaire l'utilisation d'une centaine de tubes en parallèle si l'on veut obtenir des quantités importantes de produit [2]. En laboratoire, il est plus commode d'employer des tubes plus larges remplis d'une bourre en éléments de petites dimensions répartis au hasard. En utilisant des réseaux de fils enroulés cylindriquement tels que la gaze de Dixon (figure 4) qui produit en outre une faible chute de pression par plateau, la hauteur d'un plateau théorique peut être ramené à 1 cm dans des colonnes de petit diamètre. Cependant, pour de très grandes colonnes industrielles, il est plus économique d'utiliser des feuilles de métal perforées comme le Spraypak (figure 5) ou le Panapak; bien que les hauteurs des plateaux théoriques soient de 45 cm environ, elles permettent des passages plus grands.

Un exemple intéressant de séparation isotopique par distillation est la production d'oxygène lourd (^{17}O et ^{18}O) à partir de l'eau par I. Dostrovsky et A. Raviv [1*g*] au *Weizmann Institute of Science* en Israël. L'isotope rare ^{17}O de l'oxygène naturel qui en renferme seulement 0,037%, est particulièrement intéressant par le fait que sa résonance magnétique nucléaire permet une analyse non destructive, ouvrant ainsi un domaine étendu d'applications comme indicateur, surtout en biologie et en médecine. Le facteur de séparation diminue lorsque la température augmente; la distillation est donc produite à pression et à température réduites. Le système fonctionne en deux temps. Un système de pré-enrichissement consistant en plusieurs colonnes de 10 cm sur 10 m de longueur opérant en parallèle fournit un produit enrichi. Celui-ci alimente une cascade de cinq colonnes dont deux permettent l'extraction et trois l'enrichissement ultérieur. Cette cascade représente plus de 2 000 plateaux théoriques et l'appareil produit approximativement 10 g/jour de $H_2{}^{18}O$.

DISTILLATION D'ÉCHANGE

Une variante du procédé ordinaire de distillation, appelée distillation par échange, peut être mise en œuvre si un composant liquide est dissocié en phase gazeuse, par exemple:

$$BF_3(C_2H_5)_2O \rightleftharpoons BF_3 + (C_2H_5)_2O$$

Ici, le facteur conduisant à l'enrichissement isotopique n'est pas la différence entre les pressions de vapeur des composants, mais la réaction d'échange entre BF_3 gazeux et le liquide $BF_3(C_2H_5)_2O$ complexe:

$$^{10}BF_3(C_2H_5)_2O + {}^{11}BF_3 \rightleftharpoons {}^{11}BF_3(C_2H_5)_2O + {}^{10}BF_3$$

Ceci allie la simplicité opérationnelle du procédé de distillation à l'avantage d'un facteur de séparation beaucoup plus grand dans l'échange chimique ($\varepsilon = 0{,}034$ au lieu de 0,0075 pour la distillation de BF_3). La méthode a été utilisée pour la première fois aux Etats-Unis en 1943, mais les détails ne furent pas mis au point jusqu'à sa redécouverte en 1957 indépendamment en Grande-Bretagne, en Suède et en Yougoslavie [1]. Le procédé est utilisé industriellement pour produire le ^{10}B, pour les compteurs à neutrons notamment. Une colonne type contient environ 400 plateaux théoriques et enrichit ^{10}B jusqu'à 96% par kilogramme, à partir d'un composé naturel à 20% [1*c*].

Dans d'autres exemples de distillation par échange, la dissociation de l'acétate de triméthylamine et du carbamate d'ammonium aqueux ont été employés. Les réactions sont respectivement:

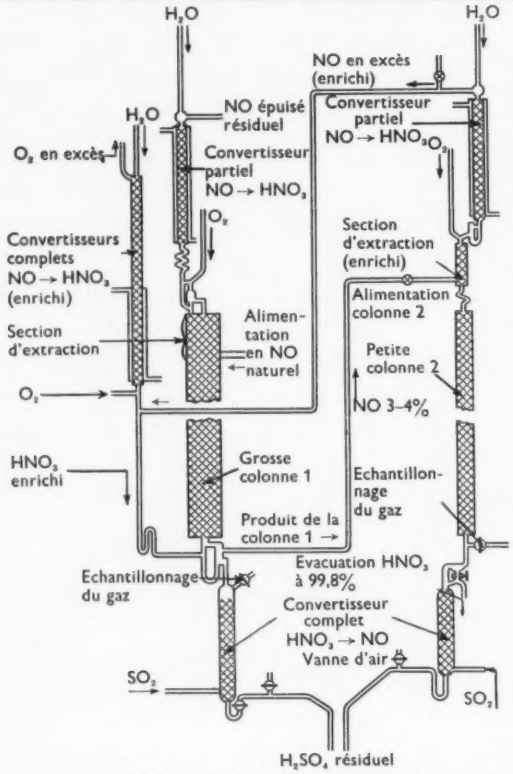


FIGURE 3 – *Schéma de l'installation de séparation des isotopes de l'azote par Gowland et Johns. L'arrangement est particulièrement intéressant par ses deux colonnes montés en série fonctionnant sans pompe.*

$$CH_3COONH(CH_3)_3 \rightleftharpoons N(CH_3)_3 + CH_3COOH$$
$$(\varepsilon = 0{,}012 \text{ pour l'enrichissement en } {}^{15}N)$$
$$NH_2COONH_4(aq.) \rightleftharpoons CO_2 + 2NH_3$$

Dans le second exemple, à la fois $^{15}N(\varepsilon = 0{,}015 - 0{,}020)$ et ^{14}C sont enrichis. Dans le cas de la distillation d'échange de l'éther méthylique de BF_3, on trouve aussi un léger enrichissement de ^{18}O provenant du composant liquide avec l'éther gazeux ($\varepsilon = 0{,}012$).

ÉCHANGE CHIMIQUE (GAZ-LIQUIDE)

Cette méthode de séparation isotopique a été suggérée pour la première fois en 1935 par H. C. Urey et L. J. Greiff et conduisit au premier enrichissement à grande échelle de ^{15}N, mettant à profit la séparation produite par l'échange de gaz NH_3 avec les sels d'ammonium en solution ($\alpha = 1{,}031$). L'exemple le plus élégant de ce type de procédé est cependant l'échange de HNO_3 avec NO pratiqué par T. I. Taylor et W. Spindel en 1955 [*1d*], où le facteur de séparation est généralement plus élevé. En utilisant ce procédé, L. Gowland et T. F. Johns [4] ont étudié un appareil à cascades comprenant deux colonnes de 5 m en série et 300 plateaux théoriques; l'enrichissement en ^{15}N est de 0,4 g/jour à partir de la concentration naturelle de 0,36% pour une pureté de 99,8%. Le point intéressant de leur étude est l'automatisme complet de l'appareillage qui ne nécessite aucune pompe ou élément électronique. Chaque colonne est munie à sa base d'un système à reflux dans lequel l'acide nitrique est transformé en oxyde nitrique au moyen de l'anhydride sulfureux, et, à son sommet, d'un autre système à reflux, où l'oxyde d'azote est reconverti en acide nitrique par combinaison avec de l'oxygène et de l'eau. La proportion de reflux au sommet des colonnes peut être ajustée simplement par régulation du courant d'oxygène. Le transport entre les colonnes ayant lieu en phase gazeuse sous la pression des gaz (figure 3), aucune pompe n'est nécessaire pour les liquides ou pour les gaz, ce qui augmente la sûreté de l'opération. L'oxyde d'azote produit au sommet de la deuxième colonne est complètement converti en acide nitrique dans un convertisseur supplémentaire et le produit enrichi reconduit à la première colonne.

D'autres réactions d'échanges chimiques présentant des facteurs de séparation utilisable (à 25°) sont les suivantes:

$$S^{16}O_2 + 2H_2{}^{18}O \rightleftharpoons S^{18}O_2 + 2H_2{}^{16}O \quad (\alpha = 1{,}020)$$
$$C^{16}O_2 + 2H_2{}^{18}O \rightleftharpoons C^{18}O_2 + 2H_2{}^{16}O \quad (\alpha = 1{,}044)$$
$$^{13}CO_2 + H^{12}CO_3^- \rightleftharpoons {}^{12}CO_2 + H^{13}CO_3^- \quad (\alpha = 1{,}012)$$
$$H^{13}CN + {}^{12}CN^- \rightleftharpoons H^{12}CN + {}^{13}CN^- \quad (\alpha = 1{,}012)$$
$$^{34}SO_2 + H^{32}SO_3^- \rightleftharpoons {}^{32}SO_2 + H^{34}SO_3^- \quad (\alpha = 1{,}019)$$
$$^{36}SO_2 + H^{32}SO_3^- \rightleftharpoons {}^{32}SO_2 + H^{36}SO_3^- \quad (\alpha = 1{,}040)$$

La conception des groupes d'échanges chimiques est semblable à celle des colonnes de distillation; les matériaux de bourre sont généralement les anneaux de Dixon et de l'Helipak; ils donnent des hauteurs de plateaux théoriques minimales. Cependant, ces hauteurs n'atteignent jamais les faibles valeurs obtenues dans les mêmes colonnes par un procédé de distillation. La raison en est que le transport par diffusion en phase liquide — généralement une solution de la molécule d'échange dans l'eau — est environ une fois moindre que dans un liquide pur; l'échange chimique est, d'autre part, souvent loin d'être instantané.

ÉCHANGE CHIMIQUE ENTRE DEUX PHASES LIQUIDES

Les procédés de séparation isotopique mettant

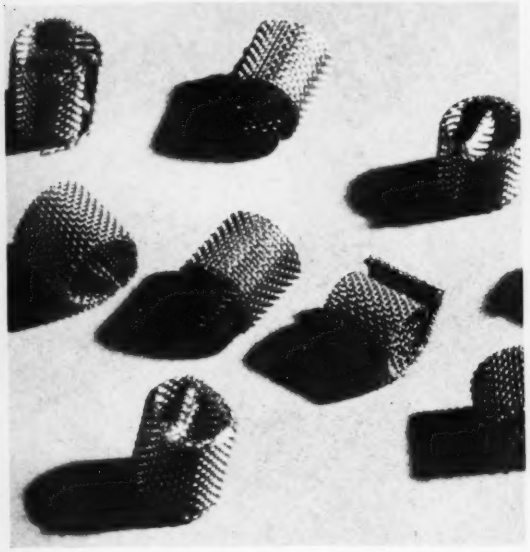


FIGURE 4 – *Les anneaux de gaze de Dixon ou de Lessing sont parmi les matériaux de bourre les plus efficaces au laboratoire ou dans les ensembles de colonnes pilotes.*

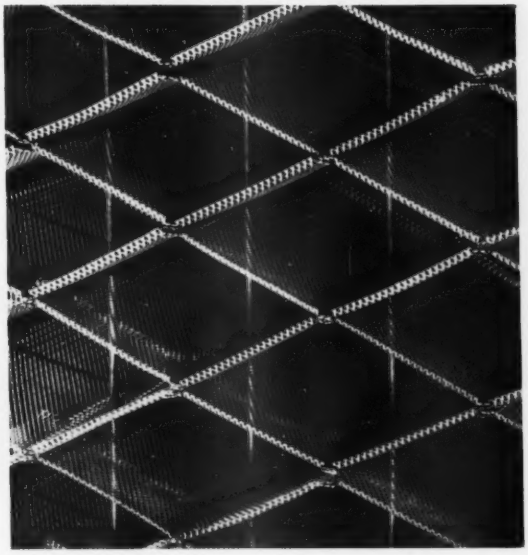


FIGURE 5 – *Le «Spraypak» est le plus efficace des matériaux de bourre dans les colonnes à grand rendement permettant d'assurer le contact gaz-liquide.*

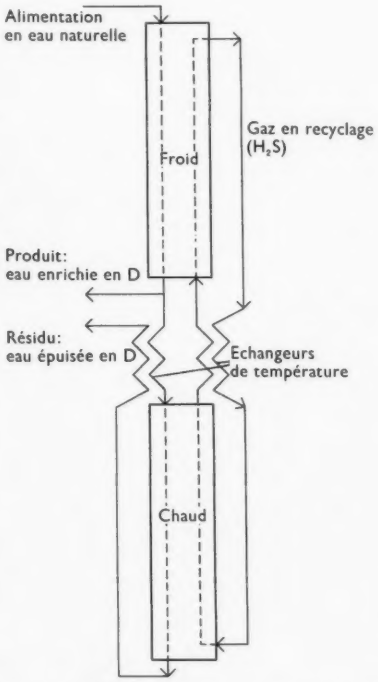


FIGURE 6 – *Représentation schematique du procédé d'échange chimique par point double de température pour les cas où la conversion d'une espèce en une autre est impossible à l'extrémité de la colonne où s'effectue le reflux.*

en œuvre un équilibre entre deux phases liquides non miscibles sont relativement rares. Des essais effectués dans les laboratoires de l'auteur pour séparer les isotopes du lithium par échange entre une solution aqueuse concentrée et une solution de tributyl-phosphate n'ont pas montré des facteurs de séparation significatifs. Un cas décrit est l'échange du lithium entre son amalgame liquide et des solutions organiques variées. Ainsi G. M. Lewis et R. T. McDonald ont étudié les échanges de l'amalgame avec des solutions de chlorure de lithium dans l'alcool éthylique absolu et de bromure de lithium dans un mélange alcool-dioxane. Le reflux au bas de la colonne était produit par traitement de l'amalgame du lithium avec de l'acide chlorhydrique alcoolique, par transfert quantitatif du lithium dans des solutions neutres organiques. En utilisant une colonne de verre de 18 m, ils portèrent le rapport $^7Li/^6Li$ de 11,6 au sommet de la colonne à 5,5; leurs données ne permettent pas le calcul d'un facteur de séparation par étage [5]. Cependant un rapport plus récent [6] indique un facteur de séparation par étage entre un amalgame de lithium et une solution de bromure de lithium dans le diméthyl-formamide; il est 1,05 environ et l'on s'attend à ce que la valeur de α pour les autres solvants organiques soit du même ordre.

ÉCHANGES CHIMIQUES À DOUBLE POINT DE TEMPÉRATURE

Dans les procédés de distillation ou d'échange décrits jusqu'ici, le reflux pouvait être obtenu soit par condensation, soit par processus chimique simple. Mais dans un certain nombre de réactions d'échange qui pourraient être utilisables dans l'enrichissement isotopique, un procédé de reflux aussi simple n'est pas possible. Un cas typique est:

$$HOH + HSD \rightleftharpoons HOD + HSH$$

qui nécessite une conversion complète de l'hydrogène du H_2S en H_2O, et inversement, aux extrémités de la colonne.

Dans ces cas, l'action reflux peut être réalisée par une seconde colonne fonctionnant à plus haute température (avec une valeur correspondante de α plus grande), qui fournit le H_2S enrichi; celui-ci vient à l'encontre du courant de H_2O à la fin de l'enrichissement dans la colonne froide (figure 6). Un schéma simple peut être indiqué dans lequel l'eau du D_2O naturel (0,0145%) est fournie au sommet de la colonne froide pour laquelle le facteur de séparation effectif est, à 30°, $\alpha = 2{,}27$; le résidu, contenant une quantité réduite de D_2O, est retiré du bas de la colonne chaude dont le facteur de séparation effectif est, à 130° par exemple, $\alpha = 1{,}65$. Les constantes d'équilibre réelles sont quelquefois sensiblement différentes, mais le facteur de séparation est modifié par la présence de vapeur dans la phase gazeuse, H_2S en majeure partie, et par la solubilité de H_2S dans l'eau. Le produit enrichi est évacué, comme l'eau, entre les deux colonnes. En pratique, plusieurs systèmes à deux températures ont été couplés en série. Les produits usés du second système sont retournés au premier. Généralement, un produit contenant 10 à 20% de D_2O est ainsi obtenu; il est finalement concentré par d'autres méthodes, l'électrolyse ou la distillation par exemple.

Ce procédé breveté par J. S. Spevack [7], bien que proposé indépendamment par Rideal et par Harteck et Suess, a été réalisé d'abord pour la production en grand du deutérium nécessaire aux réacteurs à eau lourde. Sa consommation d'énergie le rend très économique, du fait de la faible puissance de pompage nécessaire à la circulation du liquide et du gaz, et de la chaleur requise pour humidifier la vapeur saturante à l'entrée de la colonne chaude. L'énergie nécessaire au chauffage du gaz et du liquide avant leur entrée dans la colonne chaude est récupérée par les échanges de chaleur avec ces fluides lorsqu'ils quittent la colonne chaude. La température de la tour froide doit être supérieure à 29°, sinon H_2S se transforme en hydrate solide; celle de la tour chaude doit être maintenue inférieure à 130°, sinon la proportion de vapeur dans H_2S deviendrait trop grande; ceci affecterait le processus de séparation et augmenterait la consommation d'énergie.

Des procédés semblables, à double point de température, ont été proposés dans l'échange de H_2S–H_2O liquides, dans l'échange de l'hydrogène gazeux avec NH_3 liquide, le potassamide étant utilisé comme catalyseur [1*e*], et dans l'échange de l'hydrogène gazeux avec l'eau; les catalyseurs d'échange sont alors constitués par du platine et du carbone en suspension.

Bien que le champ d'application des procédés à double point de température apparaisse très étendu, ses limites pratiques sont, en fait, sévères. Le rapport des débits qui interviennent dans les cycles gazeux et liquides doit être compris entre les valeurs de α aux deux températures, et sauf pour des facteurs de séparation les plus élevés, on est amené à un difficile contrôle de ces rapports de débit.

SÉPARATION CHROMATOGRAPHIQUE

On a eu largement recours aux échanges par contre-courant entre deux phases fluides (gaz-liquide ou liquide-liquide), mais, l'utilisation des processus chromatographiques, c'est-à-dire des échangeurs faisant intervenir un solide et un fluide, gaz ou liquide, n'a pas conduit à de nombreuses applications techniques pour la séparation des isotopes, bien que plusieurs recherches scientifiques intéressantes aient résulté de leur étude.

A priori, on aurait pu penser que la méthode chromatographique serait très utilisable dans la séparation isotopique, du fait des très petites hauteurs de plateaux (< à 1 mm) qui peuvent être réalisés dans de telles colonnes. Ceci rendrait possible sans grande dépense une opération en 10 000 plateaux théoriques ou plus, au moyen d'une colonne unique qui pourrait être comparée aux 500 plateaux théoriques que peuvent fournir les meilleures colonnes à distillation. Mais cet avantage est plus que compensé par l'extrême lenteur avec laquelle les équilibres d'échange entre les phases liquide et solide sont obtenus et par le très petit nombre d'échanges gaz-solide donnant un facteur de séparation raisonnable.

Les réactions dans lesquelles intervient une phase liquide peuvent être subdivisées en deux groupes:

1) Chromatographie d'échange ionique direct entre un électrolyte en solution et un échangeur d'ions solide. Ici les facteurs de séparation observés sont tous extrêmement petits. Même dans le cas le plus favorable de $^{6}Li/^{7}Li$, les valeurs observées de ε sont comprises entre 0,0010 et 0,0038; elles augmentent avec le degré de liaison de l'échangeur [8]. Lorsque l'on a affaire à des ions plus lourds tels que le sodium, des valeurs voisines de 0,0001 sont observables [9] dans l'échange de $^{22}Na - ^{24}Na$.

2) Echange entre les ions de l'échangeur et un composé associé de la phase aqueuse. L'exemple le mieux connu est l'enrichissement de ^{15}N obtenu [10] au moyen de l'équilibre

$$NH_4^+(\text{échangeur}) \overset{\varepsilon=0{,}026}{\rightleftharpoons} NH_4OH(\text{aq.})$$

Après recyclage d'une quantité donnée de NH_4^+ à travers une série de colonnes de 3 m de telle façon que la traversée ait une longueur totale de plus de 100 m, les mêmes auteurs ont réussi à produire — à partir d'une substance pour laquelle le rapport $^{15}N/^{14}N = 0{,}0036$ — une fraction enrichie contenant 45% de ^{15}N.

Dans la séparation des isotopes, la réaction effective n'est pas un échange ionique (de facteur de séparation négligeable) mais un équilibre en solution aqueuse

$$[NH_4^+](\text{aq.}) + [OH]^- \rightleftharpoons NH_4OH$$

La fonction de l'échangeur est principalement de maintenir, lors du transfert, les ions dans la solution contenant l'ammoniaque non dissocié.

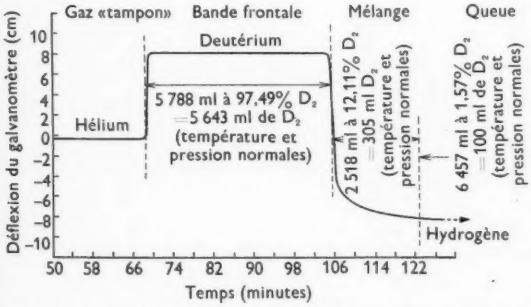


FIGURE 7 – *Séparation chromatographique des isotopes de l'hydrogène sur colonne de palladium contenant 460g de palladium en poudre. Le graphique indique les déflexions conductimétriques du gaz ayant subi une élution: d'abord l'hélium «tampon» qui se trouve dans la colonne, puis l'action de deutérium suivie par la fraction d'hydrogène.*

Un effet semblable a été observé par des chercheurs japonais [11] lors du passage de l'acide borique sur un anion échangeur. Ici l'équilibre effectif a lieu lors de la première dissociation de l'acide borique en solution aqueuse

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H^+$$

Pour l'échange $^{10}B/^{11}B$, cet équilibre conduit à une valeur de ε comprise entre 0,010 et 0,016. L'échangeur a encore pour rôle de séparer les espèces ioniques et non ioniques et de produire ainsi un effet à plusieurs étages.

En chromatographie gazeuse, les facteurs de séparation diffèrent considérablement suivant la nature du processus d'adsorption. Au cours d'une adsorption physique, les valeurs observées pour ε sont toujours faibles: par exemple, pour la séparation des isotopes du néon dans des colonnes au charbon de bois, à la température de l'azote liquide, $\varepsilon = 0{,}0020$ [12]. Cependant, le cas de $^{3}He/^{4}He$, qui n'a pas été essayé, pourrait conduire à des séparations intéressantes — si l'adsorption sur colonnes à charbon de bois à la température de l'hydrogène liquide était utilisée — du fait du rapport important des masses des isotopes et de la basse température de séparation.

Si l'on utilise l'adsorption chimique comme en chromatographie gazeuse appliquée aux isotopes de l'hydrogène sur colonnes au palladium [1*f*], des facteurs de séparation très importants interviennent: par exemple, $\alpha = 1{,}8$ pour H—D et $\alpha = 2{,}6$ pour H—T. L'équilibre local est atteint rapidement et des séparations rapides et efficaces peuvent être ainsi réalisées; on obtient aisément un enrichissement de 100 à partir de quantités importantes de substance.

Si l'on s'intéresse seulement à l'isotope le plus lourd de l'hydrogène, il suffit de remplir la colonne, au tiers ou à la moitié, d'un mélange isotopique et de pousser le gaz à travers la colonne, soit au moyen de quantités supplémentaires d'hydrogène ordinaire, soit en chauffant progressivement la colonne à partir de l'arrière. Le deutérium et le tritium étant moins facilement adsorbés par le palladium que l'hydrogène, ils forment une bande frontale très pure qui peut être facilement séparée du reste. La figure 7 montre la netteté des bandes de séparation.

Malheureusement, la méthode n'est pas économique pour produire du deutérium en grande quantité; le facteur important n'est pas alors la simplicité, mais la consommation d'énergie. Ceci est dû en partie à la chaleur d'adsorption élevée

TABLEAU III

Elément	Méthode de séparation isotopique la plus prometteuse	α
$^{3}He/^{4}He$	Chromatographie gazeuse sur charbon de bois à la température de H_2 liquide	inconnu
$^{6}Li/^{7}Li$	Echange chimique liquide-liquide entre l'amalgame de Li, et, par exemple, une solution de diméthyl-formiamide dans LiBr	1,05
$^{10}B/^{11}B$	Distillation d'échange $BF_3 \rightleftharpoons BF_3(C_2H_5)_2O$	1,027
$^{13}C/^{12}C$	Distillation de CO	1,011
	Echange chimique entre HCN et CN^- (gaz-liquide)	1,012
$^{15}N/^{14}N$	Echange chimique (gaz-liquide) $NO \rightleftharpoons HNO_2$	1,055
$^{18}O/^{16}O$	Distillation de NO	1,046
	de H_2O	1,006
	de CO	1,0076
$^{22}Ne/^{20}Ne$	Distillation de Ne	1,044
$^{34}S/^{32}S$	Echange chimique (gaz-liquide)	1,019
$^{36}S/^{32}S$	entre SO_2 et HSO_3^-	1,040
$^{36}A/^{40}A$	Distillation	1,006

de l'hydrogène sur le palladium, chaleur qui doit être fournie pour la régénération de la colonne. Un autre facteur est l'utilisation de l'hydrogène gazeux comme matériau de départ, plus coûteux que l'eau utilisée dans le procédé à H_2S décrit plus haut. Mais pour la reconcentration de quantités de l'ordre du litre de mélange de deutérium ou de tritium dilué, la méthode est sans rivale et bien meilleur marché, par exemple, que la méthode par diffusion thermique.

CONCLUSION

Les proportions chimiques des différents éléments variant largement, les méthodes chimiques appropriées pour la séparation de leurs isotopes sont également variées. Le tableau III est un sommaire des méthodes les plus prometteuses utilisables pour les isotopes légers autres que l'hydrogène. La plupart de ces méthodes ont été essayées soit, au laboratoire, soit à plus grande échelle. Dans le cas des isotopes de l'hydrogène, les facteurs de séparation sont assez grands pour que plusieurs méthodes soient possibles; le choix dépendrait donc des quantités demandées, de la substance de départ (H_2, NH_3 ou H_2O) et d'un certain nombre de facteurs économiques.

Au-delà de la masse atomique 40, la séparation chimique des isotopes reste, pour le moment, inférieure aux méthodes physiques telles que la diffusion et la séparation électromagnétique. Ceci est dû non seulement à la petitesse des facteurs de séparation chimique qui décroissent rapidement lorsque le nombre atomique augmente, mais à l'absence de couples de composés dans lesquels non seulement les liens chimiques diffèrent suffisamment, mais réalisent rapidement un équilibre entre eux. Ce fait est particulièrement sensible pour les éléments métalliques.

BIBLIOGRAPHIE

[1a] JOHNS, T. F. «Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation». North Holland Publishing Co., Amsterdam, p. 174. 1958.

[1b] LONDON, H. *Ibid.*, p. 319.

[1c] MCILROY, R. W. et PUMMERY, F. C. W. *Ibid.*, p. 178.

[1d] TAYLOR, T. I. et SPINDLE, W. *Ibid.*, p. 158.

[1e] BIGELEISEN, J. *Ibid.*, p. 121.

[1f] GLUECKAUF, E. et KITT, G. P. *Ibid.*, p. 210.

[1g] DOSTROVSKY, I. et RAVIV, A. *Ibid.*, p. 336.

[2] KUHN, W., BAERTSCHI, P. et THURKAUF, M. *Chimia*, **8**, 109, 145, 1954.

[3] UREY, H. C. et WASHBURN, E. W. *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **18**, 496, 1932.

[4] GOWLAND, L. et JOHNS, T. F. AERE C/R 2629, Harwell. 1958.

[5] LEWIS, G. M. et MCDONALD, R. T. *J. Amer. chem. Soc.*, **58**, 2519, 1936.

[6] PERRET, L., ROZAUD, L. et SAITO, E. Commissariat à l'Energie Atomique, Compte-rendu No. 1029, 1958.

[7] SPEVACK, J. S. Columbia University Rep. A-393, 1942. Voir aussi MDDC-891, 1947.

[8] LEE, D. A. et BEGUN, G. M. *J. Amer. chem. Soc.*, **81**, 2332, 1959.

[9] BETTS, R. H., HARRIS, W. E. et STEVENSON, M. D. *Canad. J. Chem.*, **34**, 65, 1956.

[10] SPEDDING, F. H., POWELL, J. E. et SVEC, H. J. *J. Amer. chem. Soc.*, **77**, 6125, 1955.

[11] YONEDA, Y., USHIJIMA, T. et MAKISHIMA, S. *J. phys. Chem.*, **63**, 2057, 1959.

[12] GLUECKAUF, E., BARKER, R. H. et KITT, G. P. *Faraday Soc. Disc.*, **7**, 199, 1949.

Revue des livres

PHYSIQUE

CLARKE, N., publié par: *A Physics Anthology*. Pp. VIII+323. Edité pour le compte de l'Institute of Physics par Chapman and Hall Ltd., Londres; Reinhold Publishing Corp., New-York. 1960. 35s.

Ce volume se compose de 22 articles parus dans le Bulletin de l'*Institute of Physics* et basés, pour la plupart, sur des conférences et allocutions faites à des réunions organisées par l'institut. Il se termine par le compte rendu d'une discussion sur «L'éthique et le savant» tenue à Manchester en 1956. Le manque de place ne permet même pas d'énumérer les auteurs distingués et les sujets extrêmement variés qu'ils ont traités. Un certain nombre d'articles envisagent la physique au point de vue éducatif et s'occupent de la formation des physiciens; d'autres étudient les divers aspects de cette science par rapport à l'industrie; d'autres encore, en particulier deux articles sur Newton et Max Planck, font l'historique du sujet. Tous sont l'œuvre de spécialistes, dont plusieurs de réputation mondiale, doués d'un talent de présentation réel. Le volume plaira certainement à beaucoup.

Notons qu'il commence par une allocution de Sir Cyril Hinshelwood intitulée: *Physics among the Sciences*, écrite avec la concision, le charme et la profondeur caractéristiques de l'auteur. On y relève la phrase suivante: «La croyance individuelle de l'homme sur le but final de l'existence a peu de rapport avec sa place dans le monde de l'espace-temps», point qui l'amène à conclure que la relativité n'a rien à voir avec la religion. Le Chanoine Raven, toutefois, dans un article savant à argumentation serrée intitulé: *The Impact of Physics on Science and Religion*, semble supposer que la théorie de la relativité d'Einstein a eu une influence profonde sur le point de vue religieux et philosophique. Mais donnons la parole à Einstein lui-même. On rapporte de source autorisée que l'Archevêque de Cantorbéry lui ayant demandé s'il pensait que sa théorie avait une application religieuse, il aurait répondu catégoriquement: «Aucune». Ceci indique que les grands savants ne voient pas dans leurs œuvres les implications que les théologiens y trouvent.

E. N. DA C. ANDRADE

ZIMAN, J. M.: *Electrons and Phonons; the Theory of Transport Phenomena in Solids*. Pp. XIV+554. Clarendon Press, Oxford; Oxford University Press, Londres. 1960. 84s.

Quand un courant électrique passe dans un solide, il se transmet dans la plupart des cas par des électrons se déplaçant dans le solide. La chaleur se propage généralement par de petites vibrations mécaniques; mais, dans les solides conducteurs d'électricité, elle se transmet aussi par des électrons. Ces phénomènes ne s'expliquent à fond que par la théorie des quanta, dont une des conséquences principales est que l'énergie de vibration se produit aussi quanta. Ces derniers se comportent de telle façon qu'il convient d'employer à leur sujet le langage des particules et de leur donner le nom de phonons. La théorie de la conduction électrique et thermique a donc largement trait au comportement des électrons et phonons. Ils ont beaucoup de points communs, ce qui rend leur étude combinée extrêmement révélatrice.

Le Dr Ziman se propose de faire ici la théorie des phénomènes de transport dans les solides en insistant sur les principes physiques. Il ne prétend pas que la théorie ait partout une base rigoureuse. Au contraire, il expose clairement chaque supposition douteuse, permettant au lecteur d'apprécier plus exactement les fondements de l'édifice complexe. Tous les aspects importants de la conduction dans les solides sont traités et nous sommes heureux de trouver en un seul volume tant de renseignements difficilement accessibles.

M. H. L. PRYCE

CHIMIE

EMELÉUS, H. J. et ANDERSON, J. S.: *Modern Aspects of Inorganic Chemistry* (3e édition). Pp. XI+611. Routledge and Kegan Paul Ltd., Londres. 1960. 35s.

On n'a pas besoin de présenter ce livre aux chimistes, dont la plupart sont déjà redevables aux auteurs d'une bonne partie de leurs connaissances. L'intérêt de cette édition corrigée — en grande partie refaite — réside naturellement dans les modifications apportées. La tâche de sélection n'a pas été aisée, étant donné le développement rapide de la chimie minérale ces dix dernières années.

Le volume n'a augmenté que de 10% environ et les auteurs méritent d'être complimentés sur le choix des matériaux ajoutés ou retranchés. Sous l'en-tête «Complexes à liaison π», on trouve une étude à jour des carbonyles, des nitrosyles, des complexes cyclopentadiéniques et des complexes métal-aromatiques en général. Le sujet en progression rapide des mécanismes de réactions minérales est étudié à fond et l'exposé de la théorie moderne de la valence a été développé pour inclure la théorie du champ ligand et quelques renseignements de plus sur la méthode orbitale moléculaire. L'étude du mode de liaison dans les complexes métalliques donne les progrès les plus récents.

R. S. NYHOLM

RAPHAEL, R. A., TAYLOR, E. C. et WYNBERG, H., publié par: *Advances in Organic Chemistry: Methods and Results*, Vol. I. Pp. IX+387. Interscience Publishers Inc., New-York; Interscience Publishers Ltd., Londres. 1960. 90s.

Ce volume est le premier d'une série nouvelle qui, selon l'introduction générale, doit renfermer «des articles faisant l'appréciation et l'évaluation critique d'aspects nouveaux capables de développement plus poussé et d'applications récentes de méthodes bien établies». Les sujets suivants y sont traités: synthèse électrolytique Kolbe (B. C. L. Weedon), l'acide polyphosphorique en tant que réactif en chimie organique (F. Uhlig et H. R. Snyder), la réaction Wittig (S. Trippett), les méthodes d'hydroxylation (F. D. Gunstone), la dégradation sélective des protéines (E. O. P. Thompson), la dispersion optique rotative et l'étude des structures organiques (W. Klyne).

Bien que la plupart des questions traitées au volume I aient déjà eté passées en revue au moins une fois ces cinq dernières années, l'envergure des quatre premiers exposés et leur méthode sont nouvelles et font penser aux études qui paraissent dans *Angewandte Chemie*. On y trouve des exemples de procédés expérimentaux typiques. Les deux derniers articles, qui occupent plus de la moitié du livre, relatent les progrès remarquables réalisés dans ces domaines ces dernières années. La série sera la bienvenue et nous la recommandons à tous les organiciens.

J. F. W. MCOMIE

GÉOGRAPHIE

CHAPMAN, V. J.: *Salt Marshes and Salt Deserts of the World*. Pp. XVI+392.

Leonard Hill (Books) Ltd., Londres; Interscience Publishers Inc., New-York. 1960. 95s.

Le Professeur Chapman a incorporé dans cet ouvrage un grand nombre d'études importantes sur la physiographie et la végétation des marais salins et des déserts alcalins. Les habitats salins, à l'exception des marais de palétuviers, sont traités à l'échelle mondiale.

L'exposé est divisé en trois parties: la première s'occupe des caractéristiques, de la formation et des facteurs écologiques des marais salins et des déserts intérieurs salés; la seconde, de leur végétation; et la troisième fait l'étude physiologique et biologique des halophytes. De nombreux tableaux donnent les rapports de succession de la végétation, de façon peut-être un peu dogmatique en raison de l'incertitude de ces rapports, tout au moins dans certaines régions. Il y a des pages intéressantes sur l'analyse des diverses formes de vie et sur la parenté biogéographique des végétaux poussant dans les marais salins. Les colonies d'algues sont mises en relief.

Cette monographie renseignera utilement ceux qui s'intéressent à l'étude de la végétation des marais salins, tout en excitant leur curiosité. Le livre est abondamment illustré et bien documenté. A. J. WILLIS

GÉOLOGIE

RUSSELL, R. D. et FARQUHAR, R. M.: *Lead Isotopes in Geology*. Pp. VIII + 243. Interscience Publishers Inc., New-York; Interscience Publishers Ltd., Londres. 1960. 65s.

Il est maintenant bien connu qu'on peut estimer l'âge de l'écorce terrestre avec une certaine précision grâce à la constitution isotopique du plomb contenu dans la galène et autres minéraux. Dans les cas favorables, on peut déterminer l'âge approximatif des gisements de minerai de plomb. La méthode aide aussi à éclaircir l'origine plus complexe des minerais renfermant des plombs anormaux, c'est-à-dire avec un excédent ou une insuffisance de plomb radiogénique pour leur âge. Nous félicitons les auteurs de cette excellente monographie d'avoir entrepris et mené à bien la tâche de réunir sous une forme agréable et d'accès facile toute la documentation dispersée et en partie non publiée jusqu'ici sur cette question d'application si vaste en géologie et géochimie. Après l'introduction générale, on trouve des chapitres sur les méthodes, l'âge de la Terre, la datation des galènes, les plombs anormaux, l'historique de cas particuliers, les applications du modèle Holmes-Houtermans et les méthodes employant le plomb, l'uranium et le thorium. Des tableaux donnent les renseignements, constantes et fonctions nécessaires aux divers calculs. Les auteurs sont d'avis que le plomb renfermé dans les minerais provient du manteau terrestre et qu'il a été transporté à la surface sans doute au cours de la formation des continents par les éruptions volcaniques; mais ils reconnaissent que ce point de vue et le «modèle» basé sur lui ne sont pas à l'abri des critiques et, en pratique, traitent impartialement tous les modèles présentés jusqu'ici. L'influence combinée et les conséquences de différenciation de l'érosion, de la sédimentation géosynclinale et de la granitisation résultante n'ont pas encore reçu toute l'attention qu'elles méritent. Le supplément, qui renferme plusieurs centaines d'analyses isotopiques de plombs courants, rendra particulièrement service. A. HOLMES

BIOLOGIE

ASHBY, W. ROSS: *Design for a Brain* (2e édition revue). Pp. IX + 286. Chapman and Hall Ltd., Londres. 1960. 42s.

Le Dr Ashby a ajouté comme sous-titre à cette nouvelle édition: «L'origine du comportement adaptif», le terme «origine» étant plutôt ambitieux aux yeux du biologiste car l'ouvrage traite à peine de la variété des organismes. Par contre, il étudie la logique des machines employant la règle de fausse position, question d'intérêt évidemment primordial en biologie. L'originalité de l'ouvrage consiste à montrer comment la règle de fausse position, par l'intermédiaire d'une série de «fonctions en escalier», rend possible les activités les plus élevées du système nerveux. Bien plus, l'auteur estime que c'est le seul processus capable d'extraire du milieu les connaissances nécessaires à l'homéostase. Il n'a pas l'intention de chercher à fond l'origine véritable de la variété qu'il postule. Ces diverses étapes se produisent peut-être au niveau moléculaire et au cours de phénomènes non déterminés dans les neurones.

Les biologistes n'accepteront pas tous facilement les démonstrations du Dr Ashby, mais ceux qui en ont le moins envie en profiteront peut-être le plus. Les problèmes biologiques impliquent l'emploi de concepts difficiles à préciser, comme celui d'adaptation. Nous serons reconnaissants à ceux qui voudront bien faire l'effort intellectuel nécessaire. L'auteur illustre en général ses concepts non à l'aide d'organismes vivants existants, mais avec son modèle: l'homéostat. Les courbes obtenues par le fonctionnement de cet engin sont malheureusement les mêmes que celles de la première édition. Ces 7 années d'intervalle ne semblent pas avoir fourni des conclusions plus poussées. Il nous faudrait une machine à analogie capable de calculer continuellement les paramètres dont nous avons besoin — en fait, une machine qui fonctionne comme le cerveau. En attendant, l'analyse du Dr Ashby nous incitera peut-être à envisager les phénomènes neuraux avec moins de notions préconçues sur l'identité des variables significatives. J. Z. YOUNG

AUSTIN, C. K., publié par: *Journal of Reproduction and Fertility*, Vol. 1, No. 1, février 1960. Blackwell Scientific Publications, Oxford. Abonnement pour 3 mois, 20s.; pour un an, 70s.

Les fondateurs du *Journal of Reproduction and Fertility* méritent d'être félicités sur ce premier numéro qui renferme beaucoup d'articles intéressants. Il y a une contribution importante de Hartree et Mann sur les phospholipides dans le sperme des mammifères, qui mettra de l'ordre dans la confusion affectant depuis quelque temps la question des spermatozoïdes mammifères. L'article de Beatty sur le pouvoir fertilisateur du fluide récolté chez divers lapins est aussi important; il complétera et aidera à comprendre les travaux russes sur l'insémination hétérospermique. Celui de Bruce sur l'inhibition de la gestation produite par des souris mâles étrangères est particulièrement intéressant. Les cliniciens et chercheurs spécialistes de reproduction et de gamétologie seront heureux de n'avoir qu'une seule publication à lire au lieu de dix ou plus.

Espérons que les rédacteurs feront paraître des articles concernant les plantes et animaux autres que les mammifères, car cette étude s'est montrée très fructueuse par le passé et le sera sans doute encore à l'avenir.

LORD ROTHSCHILD

BIOCHIMIE

HARRIS, H.: *Human Biochemical Genetics*. Pp. VIII+310. Cambridge University Press, Londres. 1959. 37s. 6d.

Le Dr Harris fait ici un exposé remarquable des progrès uniques réalisés en génétique biochimique humaine depuis la publication de la seconde édition du livre de Garrod *Inborn Errors of Metabolism* en 1923. Il rassemble de façon cohérente et ordonnée les renseignements épars dans toute la littérature. Le volume débute par deux chapitres utiles où, tout en insistant sur la valeur du concept de Garrod du défaut biochimique, il rappelle les principes de base de la génétique et offre le fond de mathématiques nécessaires en génétique des populations. Il étudie ensuite, du point de vue biochimique principalement, les variations normales et anormales du métabolisme des amino-acides, des hydrates de carbone et autres corps, ainsi que de la composition du sang. Certaines de ces découvertes sont toutes récentes, d'autres sont reconnues depuis longtemps. Les deux chapitres sur les hémoglobines humaines et les substances responsables des groupes sanguins sont d'une clarté remarquable. L'auteur n'aborde les aspects douteux ou délicats du sujet qu'en cas de nécessité et évite aussi de citer des espèces autres que l'homme, bien qu'il ait soin d'indiquer les points faibles des théories acceptées et les problèmes encore à résoudre. Cette méthode d'approche, doublée d'un style clair et concis, a produit un ouvrage facile à suivre et aussi à jour que possible. J. R. P. O'BRIEN

BOTANIQUE

HARPER, J. L., publié par: *The Biology of Weeds*. Pp. XV+256. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1960. 42s.

Ce volume est le compte rendu d'un certain nombre des articles présentés à une conférence organisée par la *British Ecological Society* à Oxford en 1959 dans le but de réunir les chercheurs spécialistes de taxonomie, d'évolution, de génétique, de physiologie et d'écologie des mauvaises herbes. Bien que s'adressant particulièrement à l'écologiste, le livre rendra aussi certainement service au spécialiste de biologie appliquée et de la lutte contre ces végétaux.

Les sujets traités sont variés et on trouve des articles bien documentés sur l'histoire des mauvaises herbes en Grande-Bretagne, la longévité de leurs graines, leur dispersion par les semences des cultures, la rivalité entre plantes, leur écologie, la production de toxines par le chiendent, la comparaison du cycle vital du chardon des champs et celui du tussilage et la germination et l'enracinage des plantains. Il y a 24 articles et l'introduction du Dr Harper expose brièvement le but et la portée de la conférence. D. S. C. ERSKINE

HORSFALL, J. G. et DIMOND, A. E., publié par: *Plant Pathology*, Vol. II, *The Pathogen*. Pp. XIV+715. Academic Press Inc., New-York. 1960. $22.

Ce volume, le second d'une série de trois, étudie les symptômes de la maladie, ses débuts et ses causes en général. On trouve des chapitres, entre autres, sur les agents pathogènes, sur la nature, l'origine et l'évolution du parasitisme, sur la multiplication et l'oblitération des virus, sur la reproduction des bactéries, des Actinomycètes et des champignons, sur la germination des spores, sur les moyens mécaniques et chimiques employés pour réduire les résistances d'hôtes, sur la toxicité des champignons et sur la chimie des fongicides et sur les nématocides.

Les auteurs sont tous des spécialistes et le texte se lira facilement d'un bout à l'autre. C. C. V. BATTS

PHARMACOLOGIE

LEWIS, J. J.: *Introduction to Pharmacology*. Pp. XII+826. E. & S. Livingstone, Edimbourg. 1960. 55s.

La pharmacologie est un sujet difficile parce qu'on peut l'aborder de deux angles entièrement différents: du point de vue chimique et du point de vue biologique. L'auteur a choisi l'aspect chimique et, pour le chimiste, ce sera un livre admirable. Le biologiste et l'étudiant en médecine sont naturellement moins favorisés. La section sur les transformations chimiques des stupéfiants après absorption est intéressante, instructive et brève; par contre, celle sur les amines sympathomimétiques et leurs propriétés physiologiques n'est plus à jour.

Le point de vue chimique est mis en relief tout au long. Dans la description des corticostéroïdes, on sent la fascination exercée sur l'auteur par les nouveaux produits récemment découverts et de plus en plus efficaces. Le rôle de l'aldostérone n'est pourtant pas étudié; il est simplement cité dans une figure comme minérocorticoïde très actif. J. H. BURN

DRIVER, J. E., revue par: *Bentley and Driver's Textbook of Pharmaceutical Chemistry* (7e édition). Pp. IX+728. Oxford University Press, Londres. 1960. 63s.

Le nouvelle édition de cette œuvre est très supérieure aux précédentes et il faut admettre que l'impossible a été réalisé en partie. La première partie traite des méthodes d'analyse, mais bon nombre de chapitres sont trop brefs pour rendre service. La partie II, sur la chimie minérale, compte deux chapitres nouveaux sur les noyaux atomiques et la radioactivité ainsi que sur la périodicité et la valence, qui sont aussi compétents que possible dans la place disponible mais qui gagneraient à inclure les connaissances fondamentales nécessaires à la prévision des types de liaisons présents dans les composés minéraux. On regrette que l'étude des aspects modernes de la chimie minérale n'ait pas été poursuivie.

Les deux-tiers du volume (partie III) sont consacrés à la chimie organique et ont été revus à fond. Le rôle fondamental des effets inductif, mésomérique et tautomérique n'est pas suffisamment indiqué, ce qui pourrait dérouter l'étudiant. Le livre constituera, néanmoins, une addition de valeur à la bibliothèque de celui qui s'intéresse à la chimie pharmaceutique. W. H. LINNELL

HISTOIRE DES SCIENCES

PARTINGTON, J. R.: *A History of Greek Fire and Gunpowder*. Pp. XVI+381. W. Heffer & Sons Ltd., Cambridge. 1960. 70s.

Le Professeur Partington a fait une magnifique contribution à la science et à l'histoire en appliquant ses vastes connaissances de chimie à l'histoire des armes à feu, au sens le plus large du mot, depuis leur origine jusqu'aux temps modernes. Son champ d'études s'étend de l'Europe occidentale à la Chine et il a tenu compte de toutes les sources possibles. Seul, un chimiste expérimenté pourra discuter ses conclusions. L'analyse convaincante du feu grégeois et la part qu'y prenait le pétrole ainsi que l'étude du rôle des Arabes dans l'invention de la poudre à canon intéresseront particulièrement les historiens profanes. A part quelques erreurs sans importance de dates et de noms et quelques opinions historiques discutables, l'érudition de l'auteur est aussi méticuleuse que vaste. L'ouvrage restera pendant longtemps l'œuvre classique de référence sur l'emploi des

corps chimiques dans l'art de la guerre aux temps révolus. S. RUNCIMAN

DE BEER, Sir Gavin: *The Sciences were never at War*. Pp. xv+279. Thomas Nelson & Sons Ltd., Londres. 1960. 30s.

La phrase qui sert de titre à l'ouvrage figure dans une lettre écrite par Edward Jenner à l'Institut National de France vers 1803 et Sir Gavin de Beer, également à l'aise dans la littérature et la culture française que dans celles de son pays, s'en est emparé. Ces mots ont trait aux rapports entre les savants français et anglais, de la fondation de la *Royal Society* à la chute de Napoléon. Les deux pays passèrent soixante ans de cette période à se faire la guerre; et pourtant, le livre montre clairement qu'il y avait toujours entre leurs savants des rapports libres et cordiaux, qui culminèrent en 1813 dans la célèbre visite de Sir Humphry Davy en France, où il fut très bien accueilli avec permission spéciale de l'Empereur.

Le livre renferme surtout la correspondance de savants renommés, tels que Réaumur, Sir Joseph Banks, Delambre et Jenner ainsi que de personnages moins connus sur les relations scientifiques des deux pays en temps de guerre. Il y a suffisamment de commentaires bien choisis pour faire revivre l'époque. La période des guerres napoléoniennes, où les efforts de Sir Joseph Banks jouèrent un rôle si important dans le maintien des rapports amicaux entre les savants anglais et français, est particulièrement intéressante. La plupart des lettres et des documents sont inédits. Toutes les lettres écrites en français sont accompagnées de traductions. Le livre fait un apport de valeur à un aspect de la science jamais mis en relief jusqu'ici.

E. N. DA C. ANDRADE

BERRY, A. J.: *Henry Cavendish: His Life and Scientific Work*. Pp. 208. Hutchinson, Londres. 1960. 35s.

Le livre comptera peut-être comme le meilleur de M. Berry; ce tableau complet de l'œuvre scientifique si exacte de Cavendish, dont une grande partie ne parut qu'après sa mort, sera certainement utile. La partie biographique se contente, toutefois, d'un examen posthume comme l'indique l'en-tête: Ancêtres et caractère personnel. Un aperçu des découvertes de l'époque sert ensuite d'introduction aux chapitres sur les travaux de Cavendish concernant la chimie générale, les questions de dynamique, l'électricité, la chaleur, la météorologie et la composition de l'eau.

Bien qu'utile et instructif pour le lecteur courant et le travailleur scientifique, le livre ne se recommande pas sans réserves à l'étudiant d'histoire scientifique. F. W. GIBBS

ANDRADE, E. N. DA C.: *A Brief History of the Royal Society*. Pp. 28. The Royal Society, Londres. 1960. 10s. 6d.

Ce court volume du Professeur Andrade retrace l'histoire de la *Royal Society* depuis ses premières réunions «préhistoriques» à Londres en 1645 et sa fondation solennelle le 28 novembre 1660 jusqu'aux présidences de Banks et de Davy et au demi-siècle plus récent et plus familier de J. J. Thomson, de Rutherford, de Sherrington et de Hinshelwood. On trouvera beaucoup de choses sur les publications de la Société, ses nombreuses fonctions, son indépendance, son esprit international, ses locaux et ses trésors et les savants distingués qu'elle compte en grand nombre.

Le Professeur Andrade fait un exposé vivant de la Société, de ses travaux et de son rôle, de ses trois siècles d'histoire, émaillant le tout de nombreux aperçus historiques de valeur présentés avec un jugement sûr et accompagnés parfois de commentaires judicieux. L'ensemble repose sur une connaissance profonde et érudite du sujet. Les reproductions sont excellentes. D. McKIE

HARTLEY, Sir Harold, publié par: *The Royal Society; its Origins and Founders*. Pp. 275. The Royal Society, Londres. 1960. 35s.

Le tricentenaire de la fondation de la *Royal Society* a été marqué par l'affluence à Londres d'un grand nombre de délégués des grands centres mondiaux de la recherche scientifique. Cet événement mémorable a suscité une abondance d'hommages verbaux et écrits retraçant avec autorité l'origine et l'histoire de la Société. Ils renferment beaucoup de choses intéressant l'historien, mais rien ne vaut une publication de la Société même: le livre rend certainement justice à cette grande occasion. Comme l'indique le titre, seuls les débuts sont étudiés. Dans un premier chapitre érudit et élégant, Douglas McKie décrit les circonstances intellectuelles et politiques qui conduisirent à la réunion célèbre du 28 novembre 1660 à Gresham College où la Société vit officiellement le jour.

Ce chapitre d'introduction est suivi d'une série d'esquisses biographiques, vingt-deux en tout, des membres fondateurs de la Société et autres ayant joué un rôle fondamental dans son établissement. Le portrait du personnage accompagne la biographie quand on en possède un. Il y a Charles II (E. S. de Beer), John Wallis (J. F. Scott), William Ball (A. Armitage), Henry Oldenburg (R. K. Bluhm) et Sir Robert Moray (D. C. Martin). Dans un court épilogue, le directeur de publication passe en revue les apports de la Société à la science, à la pensée humaine et à la langue anglaise.

Ce livre n'est pas seulement un magnifique souvenir mais un monument de valeur. Sir Harold Hartley a fait un travail considérable et il mérite ainsi que ses collaborateurs toutes nos félicitations. TREVOR I. WILLIAMS

DERRY, T. K. et WILLIAMS, Trevor I.: *A Short History of Technology from Earliest Times to A.D. 1900*. Pp. xviii+782. Clarendon Press, Oxford. 1960. 38s.

Il s'est établi aux époques récentes un fort courant d'opinion contre la conception purement politique de l'histoire et les facteurs économiques et sociaux ont reçu une importance accrue. Les bouleversements du xxe siècle mettent à jour actuellement la grande importance de la technologie. Il est clair que la condition humaine a été révolutionnée par l'application de la science à l'agriculture, la médecine, les matériaux, l'énergie et les transports. L'art de la guerre et la stratégie politique sont maintenant dominés par les développements technologiques.

La publication d'une histoire de la technologie permettant d'étudier le rythme accéléré de ces transformations était donc essentielle. L'un des auteurs a collaboré à la rédaction d'une œuvre majeure en cinq volumes sur le même sujet, parue il y a deux ans [*A History of Technology*, publié par C. Singer, E. J. Holmyard, A. R. Hall et T. I. Williams]. Le style agréable et les illustrations plairont au lecteur courant et la richesse d'information qu'elle renferme rendra grand service aux étudiants d'histoire et de technologie. Les rapports certains entre l'histoire générale et la technologie sont fermement établis, mais le livre est plein de détails charmants et humains, évitant surtout les sinistres présages. Œuvre excellente, d'utilité réelle.

PATRICK LINSTEAD

Brèves notices bibliographiques

(Ces notices sont plus descriptives que critiques et sont destinées à donner une indication générale de la nature et de la portée des ouvrages.)

VAJDA, S.: *An Introduction to Linear Programming and the Theory of Games*. Pp. 76. John Wiley & Sons Inc., New-York; Methuen & Co. Ltd., Londres. 1960. 9s. 6d.

Une science nouvelle, la recherche opérationnelle, s'est développée pendant et depuis la seconde guerre mondiale. Ce volume, texte amplifié d'une série de conférences, traite des deux techniques mathématiques essentielles à cette recherche; il y a des chapitres sur le problème de transport, la notion de dualité, les concepts fondamentaux de la théorie des jeux, les jeux à somme sans zéro et les jeux à personnes supplémentaires. Le livre doit servir d'introduction aux textes plus spécialisés et évite l'emploi de mathématiques poussées.

AGAR, J. N., PRINCE, R. H. et KATRITZKY, A. R., publié par: *Russian Chemical Reviews*. No. 1. Pp. 51. The Chemical Society, Londres. 1960. £12 par an.

Cette traduction de la revue russe Успехи Химии paraît mensuellement comme l'organe russe dont le rédacteur est V. V. Korshak. Les 5 ou 6 articles de chaque numéro passent en revue des travaux récents effectués en U.R.S.S. et parfois en Chine; il n'y a pas d'articles parus dans d'autres pays d'Europe ou traduits d'autres langues. Les questions traitées dans ce premier numéro comprennent l'action chimique des ondes ultrasoniques sur les macromolécules (I.E. El'piner), les hydrures des métaux de terres rares (V. I. Mikheeva et M. E. Kost) et la chimie des dérivées de la quinuclidine (M. V. Rubtsov, E. E. Mikhlina et L. N. Yakhontov).

KRUYT, H. R. et OVERBEEK, J. T. G.: *An Introduction to Physical Chemistry for Biologists and Medical Students*. Traduit du néerlandais par A. J. Mee en collaboration avec J. E. Spice. Pp. IX + 197. William Heinemann Ltd., Londres. 1960. 25s.

Ouvrage centré sur la science des colloïdes et qui ne traite, dans l'ensemble, que des aspects de la chimie physique nécessaires à la compréhension de ceux-ci. Ce sont la pression osmotique, la vitesse de réaction et les phénomènes électrocinétiques. Le dernier tiers du livre est consacré à la science colloïde propre.

HAIS, I. M. et MACEK, K.: *Handbuch der Papierchromatographie*, Vol. II. Pp. XXIV + 726. Gustav Fischer Verlag, Iéna. 1960. DM 44.

Le premier volume contenait le texte; celui-ci renferme la bibliographie et les index. Il y a 10 290 notes divisées en petits groupes traitant des applications de la chromatographie sur papier à un très grand choix de produits.

KUNIN, R.: *Elements of Ion Exchange*. Pp. IX + 164. Reinhold Publishing Corporation, New-York; Chapman and Hall Ltd., Londres. 1960. 46s.

Ce livre cherche à expliquer les principes des techniques d'échanges d'ions à ceux qui manquent de connaissances théoriques de chimie. Parmi les points traités, on note la structure et la synthèse des matériaux d'échanges d'ions, les principes généraux des applications des échanges d'ions et l'échange d'ions en hydrométallurgie et domaines voisins.

YAPP, W. B., publié par: *The Effects of Pollution on Living Material*. Pp. XII + 154. The Institute of Biology, Londres. 1959. 25s.

Compte rendu de la 8e conférence de l'*Institute of Biology*, tenue à Londres en 1958. Un certain nombre d'articles s'occupent de problèmes locaux comme la condition générale des rivières de Grande-Bretagne; mais la plupart traitent de questions plus vastes telles que l'effet de la pollution atmosphérique sur la croissance des plantes et sur l'homme, l'absorption de produits de fission par les végétaux, le rapport entre la pollution et l'abondance d'animaux dans les estuaires et la fluorose chez les animaux de ferme.

GLICK, D., publié par: *Methods of Biochemical Analysis*, Vol. VIII. Pp. IX + 400. Interscience Publishers Inc., New-York; Interscience Publishers Ltd., Londres. 1960. 75s.

Le directeur de cette série considère que les techniques et méthodes méritent d'être passées en revue tout autant que les progrès dans les divers domaines de la science. Les articles publiés ici traitent de la détermination qualitative et quantitative des acides gras par la chromatographie gaz-liquide, la mesure de la luciférine et de la luciférase, l'isolement et la détermination des acides neuraminiques et la détection des porphyrines dans les matériaux biologiques.

YONGE, C. M.: *Oysters*. Pp. XIV + 209. Collins, Londres. 1960. 21s.

Ce livre vise à faire un exposé équilibré sur les huîtres et les divers chapitres étudient leur constitution, leur physiologie et leurs habitudes, ainsi que leur utilisation alimentaire et leur élevage, tout en retraçant l'évolution des techniques modernes à travers les âges.

KIRSCHENBAUER, H.: *Fats and Oils* (2e édition). Pp. VI + 240. Reinhold Publishing Corp., New-York; Chapman and Hall Ltd., Londres. 1960. 56s.

L'auteur s'est efforcé dans cette révision de garder la forme compacte de la première édition; il a cherché à inclure aussi les derniers faits sur la constitution chimique, les méthodes de fabrication et l'emploi des graisses et huiles animales et végétales. Les questions traitées comprennent l'autoxydation, la rancidité, le cholestérol dans l'alimentation, l'hydrogénation sélective et les agents séquestreurs.

Notes biographiques sur les collaborateurs

C. G. BUTLER,
M.A., Ph.D.,

Est né en 1913 et a fait ses études à l'Université de Cambridge, où il obtint ses diplômes de sciences naturelles et fit cinq ans de travaux sur les mouches blanches et les sauterelles. Il fut nommé Entomologiste responsable de la Section des Abeilles au Centre Expérimental de Rothamsted en janvier 1939. La Section devint un Département séparé en 1944 et il en fut le premier directeur. La plupart de ses articles scientifiques s'occupent de la physiologie et du comportement des mellifères.

M. K. McQUILLAN,
M.A.,

Est née en 1921 et entra à Cambridge en 1939. Munie de ses diplômes en 1942, elle entra à la Division de Métallurgie du *Royal Aircraft Establishment* où elle s'intéressa aux métaux rares, commençant par le titanium. Elle poursuivit l'étude de ce métal aux Laboratoires de Recherches Aéronautiques de Melbourne et à la Division des Métaux des *Imperial Chemical Industries Limited.* Dirigeant l'équipe de recherche et de production à petite échelle des métaux «nouveaux», ses derniers travaux ont porté sur un choix plus vaste de métaux rares, y compris ceux qu'on emploie dans l'industrie thermonucléaire.

T. W. FARTHING,
M.A., Ph.D.,

Etudia à *Jesus College*, Cambridge, de 1945 à 1951 et entra à cette date à la Division des Métaux des *Imperial Chemical Industries Limited.* Il s'occupa au Département des Recherches de la corrosion et des problèmes relatifs à la fabrication des tubes de cuivre et de laiton. Il se spécialisa ensuite dans l'étude des métaux «nouveaux», puis passa au projet destiné à produire du béryllium pour emploi dans l'industrie atomique.

A. L. KURSANOV,
Dr. Sc. Bio.,

Né à Moscou en 1902, obtint ses diplômes en 1927 à l'Université de la ville, où il se spécialisa en physiologie et biochimie végétales. Ses premiers travaux furent exécutés sous la direction de son père, L. Kursanov, et de F. Krasheninnikov et portaient sur la physiologie de la plante malade. Il devint Docteur en Sciences biologiques en 1940 après avoir soutenu sa thèse sur l'action des enzymes dans les plantes vivantes. En 1953, il fut élu membre de l'Académie des Sciences d'U.R.S.S. Il dirigea un des laboratoires de l'Institut A. N. Bakh de biochimie de 1940 à 1952. Il fut nommé alors directeur de l'Institut K. A. Timiriazev de physiologie végétale à l'Académie des Sciences à Moscou. Il s'intéresse surtout au déplacement des substances organiques dans les végétaux, au métabolisme des racines (à l'absorption d'ions), et à la biosynthèse et au rôle physiologique des catéchines du thé.

G. C. BARKER,
M.A., Ph.D.,

Naquit à Goole, dans le Yorkshire en 1915 et entra à l'Université de Cambridge en 1933, où il commença des recherches d'électrochimie au Département de Chimie physique en 1937. Pendant la guerre, il s'occupa surtout de radar au Centre de recherche des Télécommunications à Malvern, dans le Worcestershire, et il travaille depuis 1946 pour le compte de l'*Atomic Energy Authority* du Royaume-Uni, ayant servi d'abord à Chalk River, dans l'Ontario, puis à Harwell. Il s'est intéressé ces dernières années à la mise au point de nouvelles méthodes polarographiques et à l'application des techniques électroniques aux problèmes électrochimiques fondamentaux.

G. W. C. MILNER,
D.Sc., F.R.I.C.,

Né à Doncaster dans le Yorkshire en 1918, fit ses études à l'Université de Sheffield (1936–40). Il travailla pendant la guerre pour l'Amirauté au *Bragg Laboratory*, étudiant des points de recherche ayant trait à l'emploi des techniques physico-chimiques en chimie d'analyse. Après un court stage comme maître de conférences de chimie à l'Université de Hull (1946–48), il retourna au *Bragg Laboratory* puis passa à Harwell en 1951. Là, il étudie des problèmes de chimie d'analyse, dont les applications des polarographes à ondes carrées et à impulsions.

T. F. GOREAU,
Ph.D.,

Naquit en 1924 et étudia à Clark University et à Yale. Est actuellement maître de conférences principal de physiologie au Collège universitaire des Antilles britanniques, à la Jamaïque, où il enseigne depuis 1951. Il est aussi en rapport avec le Département d'Ecologie et de Biochimie marines de la *New York Zoological Society.* Ses travaux portent principalement sur les problèmes de la squelettogenèse chez les coraux à récifs. Il fait des travaux d'écologie sur la structure de communautés dans les récifs antillais, en plongée et en laboratoire, et étudie la corrélation entre les facteurs physiologiques et relatifs au milieu influençant la calcification des coraux.

E. GLUECKAUF,
Dr.-Ing., M.Sc., D.Sc.,

Né en 1906, étudia la chimie à l'Université et à la *Technische Hochschule* de Berlin. Il fit ensuite des travaux avec F. A. Paneth à l'*Imperial College* à Londres, puis à Durham. En 1947 il entra au Centre de Recherche d'Energie Atomique de Harwell, où il organisa le Groupe de Chimie physique. Il s'intéresse surtout en chimie à la théorie chromatographique et aux échanges d'ions, aux microconstituants de l'atmosphère et aux domaines spécialisés de la radioactivité. Il est maintenant Adjoint scientifique principal chargé de la radiochimie à Harwell.